

**Межгодовая изменчивость
состава низкомолекулярных метаболитов
Ceratophyllum demersum (Ceratophyllaceae)
в пойменном озере с изменяющимся трофическим состоянием**

Е. А. КУРАШОВ^{1,4}, Г. Г. МИТРУКОВА^{1,3}, Ю. В. КРЫЛОВА^{2,4}

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

² ГосНИОРХ
199053, Санкт-Петербург, набережная Макарова, 26
E-mail: juliakrylova@mail.ru

³ Санкт-Петербургская государственная химико-фармацевтическая академия
197376, Санкт-Петербург, ул. Профессора Попова, 14
E-mail: galya-21@mail.ru

⁴ Университет ИТМО
197101, Санкт-Петербург, просп. Кронвержский, 49

Статья поступила 19.07.2017

Принята к печати 24.10.2017

АННОТАЦИЯ

Закономерности формирования состава низкомолекулярных органических соединений (НОС) водных макрофитов в зависимости от изменения водной среды по-прежнему остаются малоизученными. Проведено сравнительное межгодовое исследование компонентного состава НОС роголистника темно-зеленого (*Ceratophyllum demersum* L.), произрастающего в пойменном озере с изменяющимся трофическим состоянием (Волго-Ахтубинская пойма). Выявлена высокая изменчивость состава и содержания отдельных соединений у данного растения при различных трофических состояниях водоема. При “макрофитном” мезотрофном состоянии озера среди НОС преобладали активные аллелохимики, из которых наиболее важны, по-видимому, жирные кислоты (фракция свободных жирных кислот). При “цианобактериальном” эвтрофном типе развития озера состав НОС роголистника характеризовался превалированием соединений, обеспечивающих повышенную защитную реакцию растения (наиболее важен маннол), в условиях угнетающего воздействия со стороны цианобактерий, что выразилось также в снижении общего уровня синтеза соединений (почти в 2 раза).

Ключевые слова: *Ceratophyllum demersum*, цианобактерии, макрофиты, низкомолекулярные органические соединения, газовая хромато-масс-спектрометрия, аллелопатия, низкомолекулярный метаболит.

Низкомолекулярные органические соединения (НОС), являющиеся первичными и вторичными метаболитами водных и околковод-

ных растений, входящие в состав низкомолекулярного метаболома водных и околководных растений крайне важны для формиро-

вания сообществ гидробионтов и тем самым являются регулируемыми агентами в гидробиоценозах водных экосистем [Гуревич, 1978; Метейко, 1978; Fink, 2007; Быкова и др., 2010; Курашов и др., 2014]. Многие НОС водных растений, обладающие высокой биологической активностью, имеют очевидные перспективы разнопланового хозяйственного использования (экологическая инженерия, медицина, фармакология, пищевая промышленность, косметология и т. д.) с учетом того факта, что водные макрофиты – это богатый недоиспользованный возобновляемый природный ресурс [Hu, Hong, 2008; Курашов и др., 2015; Kurashov et al., 2016].

Известно явление, когда мелководные озера могут изменять свой трофический статус и тип озерной экосистемы, будучи либо чистым водоемом с хорошо развитой водной растительностью, либо водоемом с малой прозрачностью, высокой мутностью и интенсивным развитием фитопланктона [Scheffer et al., 1993, 2001; Scheffer, 2001; Jackson, 2003]. Малые мелководные озера являются удобным объектом и предоставляют прекрасную возможность исследования данного интересного явления вследствие дискретности их экосистем и относительной простоты получения на них первичного материала [Jackson, 2003].

Среди малых водоемов озера Волго-Ахтубинской поймы достаточно уникальны, поскольку каждый год “рождаются заново”, заполняясь водой рек в половодье. От еще непонятого сочетания факторов окружающей среды их развитие может пойти по одному из возможных путей: в них либо бурно развивается водная растительность, либо наблюдается интенсивное развитие фитопланктона. В разные годы один и тот же водоем может представлять собой либо эвтрофное/гиперэвтрофное озеро с низкой прозрачностью и превалирующим развитием фитопланктона при доминировании цианобактерий, либо прозрачное (часто до дна) озеро с бурным развитием макрофитов, погруженные формы которых могут покрывать все дно водоема. При этом происходит смена трофического состояния озера (определяемое по уровню развития фитопланктона), а также изменение состава и структуры гидробиоценоза.

Показано, что НОС водных макрофитов синтезируются растениями для приспособления к конкретным условиям среды и гидробиологического окружения [Курашов и др., 2014]. В то же время закономерности формирования низкомолекулярного метаболома водных макрофитов в зависимости от изменения водной среды по-прежнему остаются малоизученными.

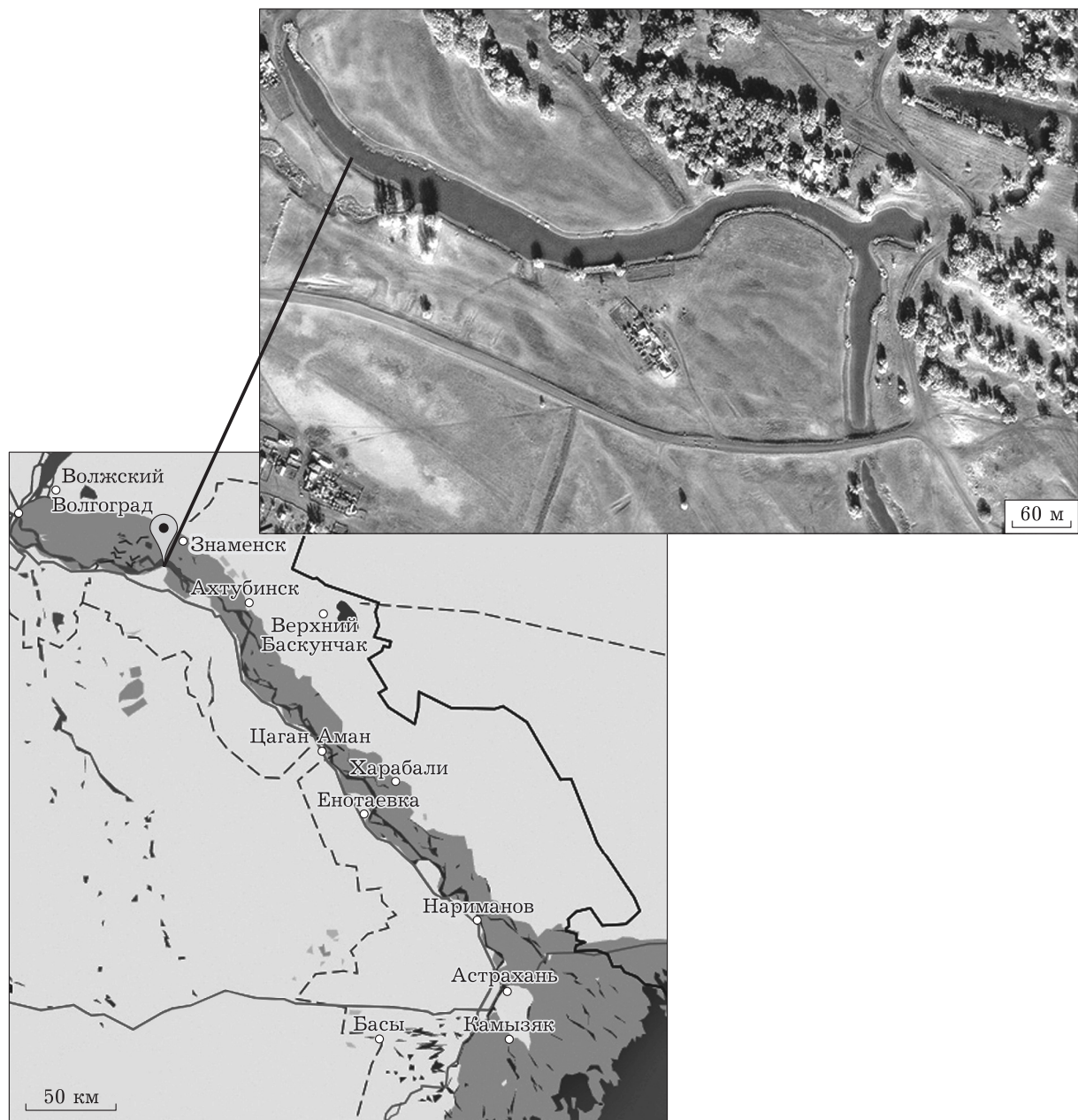
Достаточно хорошо известно, что компонентный состав НОС эфирного масла у наземных растений из разных популяций может существенно различаться [Lee et al., 2002; Liorens et al., 2014]. В отношении водных макрофитов также показано, что при произрастании *Ceratophyllum demersum* L. (роголистник погруженный, роголистник темно-зеленый), в более сухом и теплом климате с повышенной солнечной радиацией (оз. Макаркино, Волго-Ахтубинская пойма), происходит изменение содержания в эфирном масле различных групп НОС и смена комплекса мажорных компонентов по сравнению с северной популяцией (пруды Парка Победы, г. Санкт-Петербург) [Жрылова и др., 2016]. Озеро Макаркино является характерным пойменным водоемом, в котором в отдельные годы происходят описанные выше изменения типа водоема.

В этой связи, цель данной работы – провести сравнительное межгодовое исследование компонентного состава НОС роголистника темно-зеленого, произрастающего в пойменном озере с изменяющимся трофическим состоянием.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Исследованный вид, место и сроки исследований. Проводили исследование НОС вида водных погруженных макрофитов *C. demersum* (роголистник погруженный, роголистник темно-зеленый). Данное растение широко распространено по всему земному шару и обитает в разнотипных по трофическому статусу водоемах в широком диапазоне минерализации от пресных до слабосоленоватых [Дубына и др., 1993].

Сбор побегов *C. demersum* в Астраханской обл. производили в конце июня 2009 и 2010 гг. в пойменном оз. Макаркино (48°29,073' с. ш.,



Местоположение оз. Макаркино в Астраханской области РФ (использованы картографические материалы с сайта: <https://yandex.ru/maps/>)

45°34,195' в. д.) (см. рисунок), являющимся одним из многочисленных озер Волго-Ахтубинской поймы, которая изрезана сетью мелких протоков и заполнена массой озер, часто с обильной высшей водной растительностью и глубиной, редко превышающей 1,5 м [Фитопланктон..., 2003]. Весеннее половодье в пойме начинается в апреле, максимальный уровень подъема воды наблюдается в мае. Заканчивается оно в середине – второй поло-

вине июня, когда вода спадает в течение одной-двух недель.

Особенностью озера, в котором производили сборы *S. demersum*, является то, что в разные годы меняется трофический статус и весь облик водоема. В отдельные годы озеро представляет собой типичный эвтрофный водоем с массовым развитием цианобактерий (“цветение”) и низкой прозрачностью. В другие же годы в нем наблюдается интенсив-

ное развитие не только прибрежной, но и погруженной растительности по всему дну водоема, слабое развитие фитопланктона, высокая (до дна) прозрачность воды.

Исследования проводили в два контрастных года с принципиально различными состояниями озера. В 2009 г. *S. demersum* массово развивался по всему дну водоема, на отдельных участках совместно с другими видами погруженных макрофитов (*Myriophyllum spicatum* L., *Potamogeton lucens* L., *Potamogeton perfoliatus* L.). В 2010 г. его развитие являлось крайне незначительным только на отдельных мелководных участках водоема из-за низкой прозрачности воды (не более 0,5–0,7 м).

Исследование показателей водной среды озера в 2009 г. проводили 6 раз с 23 по 29 июня, изучение продукционно-деструкционных

процессов – 3 раза, в том числе в дату отбора проб роголистника – 29 июня.

В 2010 г. измерения на озере проводили 5 раз с 21 июня по 3 июля, исследования продукционно-деструкционных процессов – 3 раза, в том числе в дату сбора побегов *S. demersum* – 24 июня.

Морфометрические характеристики и средние значения (медиана) некоторых основных показателей состояния водной среды исследованного водоема представлены в табл. 1. Температура, окислительно-восстановительный потенциал, концентрация аммонийного азота и железа достаточно близки в оба года и их различия статистически незначимы. Различия по другим параметрам статистически значимы. Особенно следует отметить очень значительные различия в тех характеристиках, которые связаны с развитием фитопланк-

Т а б л и ц а 1

Морфометрические характеристики, средние значения (медиана) и оценка достоверности различий показателей по *t*-критерию Стьюдента некоторых основных показателей состояния водной среды в оз. Макаркино (Астраханская обл.) в июне 2009 и 2010 гг.

Показатель	2009 г.	2010 г.
Площадь, га		3,2
Длина, м		950
Глубина максимальная, м		2,5
Преобладающие глубины, м		1,5
Прозрачность, м	2 (до дна) ^{^^}	0,7 ^{^^}
Температура, °С*	26,0	26,1
Электропроводность, мСм/см*	0,393 ^{^^}	0,423 ^{^^}
Общая минерализация, г/л*	0,251 ^{^^}	0,269 ^{^^}
Концентрация кислорода, мг/л*	9,74 [^]	8,48 [^]
pH*	8,67 ^{^^}	8,17 ^{^^}
Окислительно-восстановительный потенциал, мВ*	81	66
Концентрация аммонийного азота (NH ₄ ⁺ , мг/л)*	0,30	0,25
Концентрация нитратного азота (NO ₃ ⁻ , мг/л)*	2,97 ^{^^}	1,11 ^{^^}
Концентрация хлоридов (Cl ⁻ , мг/л)*	21,59 ^{^^}	37,56 ^{^^}
XПК, мгО/л	15,29 ^{^^}	24,69 ^{^^}
Концентрация железа (Fe ²⁺ + Fe ³⁺ , мг/л)	0,134	0,102
Концентрация минерального фосфора (PO ₄ ³⁻ , мг/л)	0,080 ^{^^}	0,033 ^{^^}
Концентрация кремния (SiO ₃ ²⁻ , мг/л)	1,457 ^{^^}	0,912 ^{^^}
Мутность (NTU)*	0,6 ^{^^}	27,6 ^{^^}
Концентрация цианобактерий, кл./мл	1410 ^{^^}	133 000 ^{^^}
Концентрация хлорофилла, мкг/л*	4,3 ^{^^}	32,2 ^{^^}
Первичная продукция (валовая) (A, мгО/л · сут)	1,10 ^{^^}	13,9 ^{^^}
Деструкция (R, мгО/л · сут)	0,66 ^{^^}	6,3 ^{^^}

П р и м е ч а н и е. * – показатель получен при помощи зонда YSI 6600D; ^ – различия значимы при $p < 0,05$; ^^ – различия значимы при $p < 0,001$.

тона, и которые определяют трофический статус водоема: мутность, концентрация цианобактерий, хлорофилла, продукция и деструкция в толще воды. По содержанию хлорофилла в 2009 г. оз. Макаркино может характеризоваться как мезотрофный, а в 2010 г. – как эвтрофный водоем, согласно [Бульон, 1983], или гиперэвтрофный (политрофный), согласно [Милиус, 1981; Nürnberg, 1996; Китаев, 2007]. К этим же типам трофности озеро может относиться и по показателям прозрачности [Carlson, 1977], численности фитопланктона [Дмитриев и др., 1997], продукции и деструкции планктона [Винберг, 1960].

Методы исследования. Основные показатели состояния водной среды в оз. Макаркино (см. табл. 1) получили *in situ* при помощи автоматического многопараметрического зонда YSI 6600D (YSI Incorporated, США), а также в соответствии со стандартными полевыми и лабораторными процедурами [Алеккин и др., 1973; Методические рекомендации..., 1981; Руководство..., 1983; Новиков и др., 1990]. Первичную продукцию и деструкцию определяли кислородным скляночным методом по Г. Г. Винбергу, который подробно описан в [Руководство..., 1983; Пырина, 1993].

Собранные побеги *S. demersum* сушили под навесом без доступа прямых солнечных лучей до воздушно-сухого состояния. Собирали такое количество побегов, чтобы в сухом эквиваленте (не менее 200 г) их оказалось достаточно для формирования интегральной пробы для хромато-масс-спектрометрического исследования, т. е. пробы, содержащей разные побеги растения из одного местообитания. Собранные и высушенные растения упаковывали в темные пакеты и перевозили в лабораторию в г. Санкт-Петербург, где их хранили при комнатной температуре в воздушно-сухом состоянии без доступа солнечных лучей.

Эфирное масло, содержащее НОС, из высушенных растений получали через 3 мес. после сбора материала методом гидродистилляции с использованием аппарата Клевенд-жера [ГОСТ, 1980; ГОСТ, 1989]. Перед перегонкой высушенный растительный материал измельчали до порошкообразного состояния в блендере Waring BB-25ES (Waring (США)) для получения интегральной пробы

массой не менее 100 г (сухой вес). При гидродистилляции использовали навески сухого сырья 20–40 г. Полученный дистиллят экстрагировали гексаном. Экстракты до хромато-масс-спектрометрического анализа (проводился не позднее, чем через 7–10 дней) сохраняли в морозильной камере при температуре $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Состав НОС *S. demersum* выявляли в гексановых экстрактах на хромато-масс-спектрометрическом комплексе TRACE DSQ II (Thermo Electron Corporation) с квадрупольным масс-анализатором. Использовали колонку Thermo TR-5ms SQC 15 м × 0,25 мм с фазой ID 0,25 мкм. Газ-носитель – гелий. Масс-спектры снимали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30–580 m/z) в программированном режиме температур (35 $^{\circ}\text{C}$ – 3 мин, 2 град./мин до 60 $^{\circ}\text{C}$ – 3 мин, 2 град./мин до 80 $^{\circ}\text{C}$ – 3 мин, 4 град./мин до 120 $^{\circ}\text{C}$ – 3 мин, 5 град./мин до 150 $^{\circ}\text{C}$ – 3 мин, 15 град./мин до 240 $^{\circ}\text{C}$ – 10 мин) с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию выявленных НОС проводили с использованием библиотек масс-спектров “NIST-2008” и “Wiley”. Для уточнения идентификации применяли индексы удерживания, рассчитанные по методу [Ткачев, 2008]. Количественный анализ выполняли с использованием декафторбензофенона и бензофенона в качестве внутренних стандартов.

Для выявления сходства полученных образцов эфирного масла по составу НОС применялись коэффициенты сходства Жаккара [Jaccard, 1901] и Сёренсена – Чекановского [Czekanowski, 1922; Sørensen, 1948], рассчитанные по следующим формулам:

$$J = \frac{c}{a + b - c}, \quad Q_s = \frac{2c}{a + b},$$

где c – число общих веществ для образцов А и В; a – вещества, присутствующие в А; b – вещества, присутствующие в В.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В составе низкомолекулярного метаболома *S. demersum* за два года исследований всего выявлено 198 НОС, из которых в 2009 г. обнаружено 141, а в 2010 г. – 148 компонентов, при этом 91 соединение оказалось общим для двух лет (табл. 2), что составляет

Т а б л и ц а 2

**Компонентный состав эфирного масла *C. demersum* из оз. Макаркино (Волго-Ахтубинская пойма)
в 2009 и 2010 гг.**

Номер	Вещество	Формула	RI	%		С	
				2009 г.	2010 г.	2009 г.	2010 г.
1	2	3	4	5	6	7	8
1	3-гексанон	$C_6H_{12}O$	796	0,39	0,89	0,23	0,29
2	1-метилциклопентан-1-ол	$C_6H_{12}O$	799	–	2,00	–	0,65
3	гексаналь	$C_6H_{12}O$	805	4,82	5,60	2,84	1,81
4	фуран-2-карбальдегид; [фурфурол]	$C_5H_4O_2$	832	–	0,23	–	0,07
5	3-метилциклопентан-1-он	$C_6H_{10}O$	842	–	0,41	–	0,13
6	(E)-гекс-2-ен-1-ол	$C_6H_{12}O$	851	0,51	0,27	0,30	0,09
7	гексан-1-ол	$C_6H_{14}O$	873	–	0,18	–	0,06
8	(4E)-этилиденциклогексен	C_8H_{12}	878	0,13	–	0,08	–
9	гексан-2,4-дион	$C_6H_{10}O_2$	881	–	0,18	–	0,06
10	2-гептанон	$C_7H_{14}O$	895	1,59	2,65	0,94	0,85
11	(E)-гепт-4-еналь	$C_7H_{12}O$	903	2,66	1,19	1,57	0,38
12	гептаналь	$C_7H_{14}O$	904	2,14	1,72	1,26	0,55
13	оксолан-2-илметанол	$C_5H_{10}O_2$	916	–	0,11	–	0,04
14	(E)-гепт-3-ен-2-он	$C_7H_{12}O$	937	0,13	0,11	0,08	0,04
15	бензальдегид	C_7H_6O	952	1,28	1,38	0,75	0,45
16	(метилтрисульфанил)метан; [метилтрисульфид]	$C_2H_6S_3$	957	–	0,73	–	0,24
17	окт-1-ен-3-ол	$C_8H_{16}O$	982	0,10	0,21	0,06	0,07
18	циклооктен	C_8H_{14}	982	0,22	–	0,13	–
19	(E)-окт-6-ен-2-он	$C_8H_{14}O$	986	0,53	0,41	0,31	0,13
20	2-метилоктан-3-он	$C_9H_{18}O$	986	0,36	–	0,21	–
21	2-пентилфуран	$C_9H_{14}O$	991	1,23	1,81	0,72	0,58
22	октан-2-он	$C_8H_{16}O$	993	0,44	0,76	0,26	0,24
23	2,3-диметилциклопент-2-ен-1-он	$C_7H_{10}O$	998	0,36	0,34	0,21	0,11
24	цис-2-(2-пентенил)фуран	$C_9H_{12}O$	1001	0,09	0,24	0,05	0,08
25	октаналь	$C_8H_{16}O$	1003	0,09	–	0,05	–
26	(2E,4E)-гепта-2,4-диеналь	$C_7H_{10}O$	1010	0,11	–	0,07	–
27	2-метил-2-пропан-2-ил-1,3-оксатиолан	$C_7H_{14}OS$	1014	–	0,72	–	0,23
28	5-этил-1-циклопентен-1-карбальдегид	$C_8H_{12}O$	1025	0,10	–	0,06	–
29	1-метилциклогекс-3-ен-1-карбальдегид	$C_8H_{12}O$	1025	–	0,15	–	0,05
30	2,2,6-триметилциклогексан-1-он	$C_9H_{16}O$	1027	0,27	0,55	0,16	0,18
31	бензенацетальдегид	C_8H_8O	1036	0,13	0,06	0,08	0,02
32	(3E,5E)-окта-3,5-диен-2-ол	$C_8H_{14}O$	1039	0,33	0,32	0,20	0,10
33	1-(4-метилциклогекс-3-ен-1-ил)этанон	$C_9H_{14}O$	1043	0,03	0,07	0,02	0,02
34	3,6,6-триметилциклогекс-2-ен-1-он	$C_9H_{14}O$	1052	0,13	0,62	0,08	0,20
35	(E)-окт-2-еналь	$C_8H_{14}O$	1057	0,20	0,32	0,12	0,10
36	4-метилбензальдегид	C_8H_8O	1060	0,24	0,27	0,14	0,09
37	(3E,5E)-3,5-октадиен-2-он	$C_8H_{12}O$	1072	0,60	0,37	0,36	0,12
38	3,4,4-триметилциклогекс-2-ен-1-он	$C_9H_{14}O$	1075	–	0,45	–	0,15
39	1-метилсульфанилпентан-3-он	$C_6H_{12}OS$	1085	–	0,35	–	0,11
40	(1R,4R)-1-метил-4-пропан-2-илциклогекс-2-ен-1-ол	$C_{10}H_{18}O$	1088	–	0,71	–	0,23
41	3,5-октадиен-2-он (изомер)	$C_8H_{12}O$	1093	1,18	1,95	0,69	0,63
42	2,6-диметилциклогексан-1-ол	$C_8H_{16}O$	1099	1,24	2,19	0,73	0,71

1	2	3	4	5	6	7	8
43	3,4,5-триметилциклопент-2-ен-1-он	C ₈ H ₁₂ O	1105	0,59	0,76	0,35	0,25
44	3,5,5-триметилциклогекс-2-ен-1-он; [α-изофорон]	C ₉ H ₁₄ O	1113	0,18	–	0,11	–
45	3,5-диметил-1,2,4-тритиолан	C ₄ H ₈ S ₃	1114	–	0,83	–	0,27
46	3,5-диметил-1,2,4-тритиолан (изомер)	C ₄ H ₈ S ₃	1121	–	0,90	–	0,29
47	неидентифицированное <i>m/z</i> 123 [M ⁺], 112 (100)		1130	–	0,13	–	0,04
48	2,6,6-триметилциклогекс-2-ен-1,4-дион; [кетозофорон]	C ₉ H ₁₂ O ₂	1140	0,29	0,56	0,17	0,18
49	неидентифицированное <i>m/z</i> 138 [M ⁺], 98 (100)		1143	0,16	0,38	0,09	0,12
50	1-фенилпропан-1-он	C ₉ H ₁₀ O	1159	0,29	0,09	0,17	0,03
51	4-этилбензальдегид	C ₉ H ₁₀ O	1166	0,35	0,38	0,21	0,12
52	1-(3-метилфенил)этанон	C ₉ H ₁₀ O	1177	0,15	0,12	0,09	0,04
53	2,6,6-триметилциклогекса-1,3-диен-1-карбальдегид; [дегидро-β-циклоцитраль; сафраналь]	C₁₀H₁₄O	1189	0,95	1,79	0,56	0,58
54	2,6,6-триметилциклогексен-1-карбальдегид; [β-циклоцитраль]	C₁₀H₁₆O	1210	0,59	1,25	0,35	0,40
55	3-этил-5-метил-1,2,4-тритиолан	C ₃ H ₁₀ S ₃	1218	–	0,27	–	0,09
56	2-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)ацетальдегид; [β-циклогомцитраль]	C ₁₁ H ₁₈ O	1244	0,23	0,29	0,13	0,09
57	2,3,4,5,6,7,8,8а-октагидро-1Н-нафтален-4а-ол	C ₁₀ H ₁₈ O	1258	0,15	–	0,09	–
58	5-пентил-3Н-фуран-2-он	C ₉ H ₁₄ O ₂	1259	–	0,21	–	0,07
59	неидентифицированное <i>m/z</i> 177 [M ⁺], 109 (100)		1273	–	0,18	–	0,06
60	неидентифицированное <i>m/z</i> 177 [M ⁺], 117 (100)		1284	–	0,14	–	0,05
61	3,6-диметил-5,6,7,7а-тетрагидро-4Н-1-бензофуран-2-он; [минтлактон; минтфуранон]	C ₁₀ H ₁₄ O ₂	1295	–	0,16	–	0,05
62	(2-метил-5-пропан-2-илфенил)ацетат	C ₁₂ H ₁₆ O ₂	1310	–	0,80	–	0,26
63	1,1,6-триметил-1,2-дигидронафталин	C ₁₃ H ₁₆	1342	0,09	0,23	0,05	0,07
64	4,4,7-триметил-2,3-дигидро-1Н-нафталин; [α-ионен]	C ₁₃ H ₁₈	1346	0,17	0,45	0,10	0,14
65	неидентифицированное <i>m/z</i> 184 [M ⁺], 140 (100)		1357	–	0,22	–	0,07
66	5-пентилоксолан-2-он; [γ-нонанолактон]	C ₉ H ₁₆ O ₂	1363	0,16	–	0,09	–
67	(1-гидрокси-2,4,4-триметилпентан-3-ил)2-метилпропаноат	C ₁₂ H ₂₄ O ₃	1368	–	0,35	–	0,11
68	(Z)-2-бутилокт-2-еналь	C ₁₂ H ₂₂ O	1375	0,13	0,10	0,07	0,03
69	неидентифицированное <i>m/z</i> 210 [M ⁺], 84 (100)		1378	0,15	–	0,09	–
70	[3-(ацетоксиметил)-3,4-диметилпентан-2-ил] ацетат	C ₁₂ H ₂₂ O ₄	1378	–	0,57	–	0,18
71	(4Z)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-2-ен-1-илиден)-бутан-2-он; [ретроионен]	C ₁₃ H ₂₀ O	1383	–	0,16	–	0,05
72	2,6,10-триметилундец-9-еналь	C ₁₄ H ₂₆ O	1387	–	0,13	–	0,04
73	3-метил-2-(2-пентенил)-2-циклопентен-1-он; [цис-жасмон]	C ₁₁ H ₁₆ O	1393	0,13	0,11	0,08	0,04
74	тетрадекан*	C ₁₄ H ₃₀	1399	0,18	0,12	0,11	0,04
75	6,10-диметилундекан-2-он	C ₁₃ H ₂₆ O	1405	0,25	0,30	0,14	0,10
76	(4,4,7а-триметил-2,4,5,6,7,7а-гексагидро-1-бензофуран-2-ил)метанол	C ₁₂ H ₂₀ O ₂	1411	0,19	0,09	0,11	0,03
77	неидентифицированное <i>m/z</i> 207 [M ⁺], 86 (100)		1415	–	0,14	–	0,04
78	(E)-4-(2,6,6-триметилциклогекс-2-ен-1-ил)бут-3-ен-2-он; [α-ионен]	C₁₃H₂₀O	1420	0,34	1,19	0,20	0,38
79	(E)-4-(2,4,4-триметилциклогекс-1,5-диен-1-ил)бут-3-ен-2-он	C ₁₃ H ₁₈ O	1424	0,13	0,43	0,08	0,14

1	2	3	4	5	6	7	8
80	6-метил-6-(5-метилфуран-2-ил)гептан-2-он	$C_{13}H_{20}O_2$	1427	0,10	0,24	0,06	0,08
81	4-(2,6,6-триметил-1-циклогексенил)бутан-2-он; [дигидро- β -ионон]	$C_{13}H_{22}O$	1432	–	0,11	–	0,04
82	неидентифицированное m/z 224 [M+], 122 (100)		1434	–	0,10	–	0,03
83	(3R,4aS,8aR)-8a-метил-5-метилен-3-проп-1-ен-2-ил-1,2,3,4,4a,6,7,8-октагидронафталин; [β -селинен]	$C_{15}H_{24}$	1436	–	0,10	–	0,03
84	2-(2,6-диметилгепт-6-ен-2-ил)-5-метилфуран	$C_{14}H_{22}O$	1447	–	0,10	–	0,03
85	(5Z)-6,10-диметилундека-5,9-диен-2-он; [геранилацетон]	$C_{13}H_{22}O$	1453	0,58	1,13	0,34	0,37
86	2-(4-метил-1-циклогекс-3-енил)пропан-2-ил пропаноат	$C_{13}H_{22}O_2$	1464	0,11	0,18	0,07	0,06
87	2,6-дитерт-бутил-4-гидрокси-4-метилциклогекса-2,5-диен-1-он	$C_{15}H_{24}O_2$	1471	0,10	0,10	0,06	0,03
88	(E)-4-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)бут-3-ен-2-он; [β-ионон]	$C_{13}H_{20}O$	1478	6,46	9,32	3,80	3,00
89	дибензофуран	$C_{12}H_8O$	1490	0,06	0,10	0,04	0,03
90	тридекан-2-он	$C_{13}H_{26}O$	1495	0,03	0,04	0,02	0,01
91	пентадекан	$C_{15}H_{32}$	1500	0,68	0,17	0,40	0,05
92	6-гидрокси-2,2,7,8-тетраметил-3H-хромен-4-он	$C_{13}H_{16}O_3$	1504	0,43	0,05	0,25	0,02
93	4,4,7a-триметил-6,7-дигидро-5H-1-бензофуран-2-он; [дигидроактинидиолид]	$C_{11}H_{16}O_2$	1508	0,51	0,53	0,30	0,17
94	5,5-диметил-2-пропилциклогексан-1,3-дион	$C_{11}H_{18}O_2$	1510	2,12	1,38	1,25	0,45
95	8a-метилгексагидро-1,8(2H,5H)-нафталендион	$C_{11}H_{16}O_2$	1514	1,39	1,30	0,82	0,42
96	2,4,4-триметил-3-(3-метилбутил)циклогексен-2-ен-1-он	$C_{14}H_{24}O$	1522	0,14	0,22	0,08	0,07
97	4,7-диметил-1-пропан-2-ил-1,2-дигидронафтален; [α -калакорен]	$C_{14}H_{20}$	1524	0,05	–	0,03	–
98	3-метил-5-пентил-1,2,4-тритиолан	$C_8H_{16}S_3$	1529	–	0,12	–	0,04
99	(3S,6Z)-3,7,11-триметилдодека-1,6,10-триен-3-ол; [неролидол]	$C_{15}H_{26}O$	1556	0,10	0,09	0,06	0,03
100	N,N-диэтил-4-метилбензамид	$C_{12}H_{17}NO$	1572	0,28	0,23	0,17	0,07
101	(3E,5E)-6,10-диметилундека-3,5,9-триен-2-он; [псевдоионон]	$C_{13}H_{20}O$	1581	0,07	–	0,04	–
102	[2,4,4-триметил-1-(2-метилпропаноилокси)пентан-3-ил] 2-метилпропаноат	$C_{16}H_{30}O_4$	1590	0,30	0,40	0,18	0,13
103	тетрадекан-2-он	$C_{14}H_{28}O$	1595	0,07	–	0,04	–
104	гексадекан	$C_{16}H_{34}$	1600	0,18	0,03	0,11	0,01
105	2-[(2R,4aR,8aS)-4a-метил-8-метилен-1,2,3,4,5,6,7,8a-октагидронафтален-2-ил]пропан-2-ол; [β -эудесмол]	$C_{15}H_{26}O$	1601	0,15	–	0,09	–
106	2-[(2R,4aS)-4a,8-диметил-2,3,4,5,6,7-гексагидро-1H-нафтален-2-ил]пропан-2-ол; [γ -эудесмол]	$C_{15}H_{26}O$	1601	–	0,05	–	0,02
107	2-[(2R,4aR,8aR)-4a,8-диметил-2,3,4,5,6,8a-гексагидро-1H-нафтален-2-ил]пропан-2-ол; [α -эудесмол]	$C_{15}H_{26}O$	1635	0,28	0,09	0,17	0,03
108	2-(4a,8-диметил-1,2,3,4,4a,5,6,8a-октагидро-2-нафтаденил)-2-пропанол; [τ -эудесмол]	$C_{15}H_{26}O$	1638	0,33	–	0,19	–

1	2	3	4	5	6	7	8
109	4,7-диметил-1,2,3,5,6-пентаиациклогептан	C ₄ H ₈ S ₅	1642	–	0,09	–	0,03
110	3-(3,7-диметил-окт-6-енокси)оксан	C ₁₅ H ₂₈ O ₂	1649	0,19	–	0,11	–
111	неидентифицированное <i>m/z</i> 220? [M+], 69 (100)		1650	–	0,13	–	0,04
112	1-[(Z)-(2,2,6,6-тетраметилоксан-3-илиден)амино]уреа	C ₁₀ H ₁₉ N ₃ O ₂	1661	0,15	–	0,09	–
113	4-нонилфенол (изомер)	C ₁₅ H ₂₄ O	1662	–	0,13	–	0,04
114	1,1'-(1,2-этандинил)бис(4-метилбензол)	C ₁₆ H ₁₈	1667	–	0,10	–	0,03
115	неидентифицированное <i>m/z</i> 212 [M+], 99 (100)		1668	0,51	–	0,30	–
116	[(2E)-3,7-диметил-окта-2,6-диенил] 3-метилбутаноат; [геранилизовалерианат]	C ₁₅ H ₂₆ O ₂	1673	0,06	–	0,04	–
117	(E)-гептадец-8-ен	C ₁₇ H ₃₄	1676	0,20	0,16	0,12	0,05
118	тетрадекан-1-ол	C ₁₄ H ₃₀ O	1680	–	0,19	–	0,06
119	неидентифицированное <i>m/z</i> ? [M+], 148 (100)		1684	0,15	–	0,09	–
120	1-бутил-3-(2-хлор-4,6-диметилпиридин-3-ил)уреа	C ₁₂ H ₁₈ ClN ₃ O	1686	–	0,55	–	0,18
121	2-нонилфенол	C ₁₅ H ₂₄ O	1693	0,42	0,21	0,25	0,07
122	гептадекан	C₁₇H₃₆	1699	2,82	1,58	1,66	0,51
123	пентадеканаль	C₁₅H₃₀O	1710	3,20	–	1,88	–
124	4-нонилфенол (изомер)	C₁₅H₂₄O	1710	0,30	1,08	0,18	0,35
125	4-нонилфенол (изомер)	C ₁₅ H ₂₄ O	1717	–	0,68	–	0,22
126	неидентифицированное <i>m/z</i> ? [M+], 135 (100)		1726	–	0,09	–	0,03
127	неидентифицированное <i>m/z</i> 266 [M+], 157 (100)		1727	0,11	–	0,07	–
128	неидентифицированное <i>m/z</i> 220? [M+], 149(100)		1734	0,19	–	0,11	–
129	(1S)-1-метил-8-изопропилбидикло[5,3,0]дек-7-ен-2,5-дион	C ₁₄ H ₂₀ O ₂	1734	–	0,57	–	0,18
130	фенантрен	C ₁₄ H ₁₀	1741	0,25	–	0,14	–
131	4-(2,2,3,3-тетраметилбутил)фенол	C ₁₄ H ₂₂ O	1744	0,20	0,88	0,12	0,28
132	неидентифицированное <i>m/z</i> 234 [M+], 170 (100)		1783	–	0,07	–	0,02
133	неидентифицированное <i>m/z</i> 220 [M+], 149 (100)		1750	0,07	–	0,04	–
134	тетрадекановая кислота	C₁₄H₂₈O₂	1767	1,07	–	0,63	–
135	(Z)-гептадец-3-ен-5-ин	C ₁₇ H ₃₀	1782	0,09	–	0,05	–
136	тетрадец-13-енил ацетат	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1789	0,12	–	0,07	–
137	октадекан	C ₁₈ H ₃₈	1798	0,27	0,07	0,16	0,02
138	3,3,4,5,5,8-гексаметил-6,7-дигидро-2H-s-индацен-1-он	C ₁₈ H ₂₄ O	1804	0,16	0,11	0,09	0,04
139	6,10,14-триметилпентадекан-2-он	C₁₈H₃₆O	1854	4,47	2,38	2,63	0,77
140	бис (2-метилпропил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диизобутилфталат]	C₁₆H₂₂O₄	1871	1,18	0,51	0,69	0,16
141	(3,3,5-триметилциклогексил) 2-гидроксibenзоат	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	1876	0,25	–	0,15	–
142	неидентифицированное <i>m/z</i> ? [M+], 70 (100)		1885	–	0,04	–	0,01
143	(5E,8E,11E)-гептадека-5,8,11-триен-1-ол	C ₁₇ H ₃₀ O	1886	0,49	–	0,29	–
144	(7Z,10Z,13Z)-гексадека-7,10,13-триеналь	C₁₆H₂₆O	1890	1,17	–	0,69	–
145	неидентифицированное <i>m/z</i> 242 [M+], 204 (100)		1890	–	0,12	–	0,04
146	5-(4,8-диметилнонил)-5-метилоксолан-2-он	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1896	0,15	0,04	0,09	0,01
147	нонадекан	C₁₉H₄₀	1899	1,08	0,30	0,63	0,10
148	7,9-дитерт-бутил-1-оскаспиро[4,5]дека-6,9-диен-2,8-дион	C ₁₇ H ₂₄ O ₃	1910	0,11	0,11	0,07	0,03
149	(5E,9E)-6,10,14-триметилпентадека-5,9,13-триен-2-он; [фарнезиллацетон]	C ₁₈ H ₃₀ O	1916	0,42	0,17	0,24	0,06

1	2	3	4	5	6	7	8
150	(4aS,8S,8aS)-4,4,8a-триметил-7-метилен-8-[(2E)-3-метилпента-2,4-диенил]-2,3,4a,5,6,8-гексагидро-1H-нафтален; [биформен]	C₂₀H₃₂	1920	1,75	2,99	1,03	0,96
151	5 α -андростан-16-он	C ₁₉ H ₃₀ O	1931	0,21	0,22	0,12	0,07
152	(E)-6-метил-8-(2,6,6-триметилциклогексен-1-ил)-окт-5-ен-2-он	C ₁₈ H ₃₀ O	1937	0,08	0,08	0,04	0,03
153	3,7,11,15-тетраметилгексадец-1-ен-3-ол; [изофитол]	C ₂₀ H ₄₀ O	1950	–	0,26	–	0,08
154	цис-11-гексадеценовая кислота	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1955	0,94	0,05	0,55	0,02
155	дibuтил-1,2-бензолдикарбоксилат; [дibuтилфталат]	C₁₆H₂₂O₄	1960	3,66	0,85	2,16	0,27
156	гексадекановая кислота	C₁₆H₃₂O₂	1968	7,46	0,22	4,39	0,07
157	октатиокан	S ₈	1984	–	0,60	–	0,19
158	5-додецилоксолан-2-он	C ₁₆ H ₃₀ O ₂	1991	0,42	–	0,25	–
159	3b-этенил-1,3a,3b,7,7-пентаметил-додекагидро-1-H-нафто[2,1-b]пиран; [маноил-оксид]	C ₂₀ H ₃₄ O	1992	–	0,22	–	0,07
160	(4aS,10aS)-1,1,4a-триметил-7-пропан-2-ил-2,3,4,9,10,10a-гексагидрофенантрен; [абиетатриен]	C ₂₀ H ₃₀	1997	0,09	–	0,05	–
161	неидентифицированное <i>m/z</i> 267 [M ⁺], 55 (100)		2000	–	0,05	–	0,02
162	(2S,4aS)-2-этенил-2,4a,8,8-тетраметил-3,4,4b,5,6,7,10,10a-октагидро-1H-фенантрен; [римуен]	C ₂₀ H ₃₂	2008	0,15	0,18	0,09	0,06
163	каур-16-ен; [каурен]	C ₂₀ H ₃₂	2014	0,44	0,54	0,26	0,17
164	(6E,10E)-3,7,11,15-тетраметилгексадека-1,6,10,14-тетраен-3-ол; [гераниллиналоол], (изомер)	C ₂₀ H ₃₄ O	2021	0,19	0,10	0,11	0,03
165	5-(5,5,8a-триметил-2-метилен-3,4,4a,6,7,8-гексагидро-1H-нафтален-1-ил)-3-метилпент-1-ен-3-ол; [маноол]	C₂₀H₃₄O	2045	3,19	15,77	1,88	5,09
166	неидентифицированное <i>m/z</i> 276 [M ⁺], 207 (100)		2063	0,18	–	0,11	–
167	(3S,5R,8S,9S,10R,13S,14S)-4,4,10,13-тетраметил-1,2,3,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидроциклопента[а]фенантрен-3-ол;	C ₂₁ H ₃₆ O	2064	0,37	–	0,22	–
168	(1E,9E,12E,15E)-1-метоксиоктадека-1,9,12,15-тетраен	C ₁₉ H ₃₂ O	2069	0,31	–	0,18	–
169	неидентифицированное <i>m/z</i> 258 [M ⁺], 77 (100)		2075	0,09	–	0,05	–
170	метил(8E,11E)-октадека-8,11-диеноат	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	2090	0,10	0,14	0,06	0,05
171	генэйкозан	C ₂₁ H ₄₄	2100	0,92	0,28	0,54	0,09
172	метилоктадеканоат	C₁₉H₃₈O₂	2125	4,55	2,47	2,68	0,80
173	(9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая кислота	C₁₈H₃₂O₂	2140	5,15	–	3,03	–
174	(E,7R,11R)-3,7,11,15-тетраметилгексадец-2-ен-1-ол; [фитол]	C₂₀H₄₀O	2158	1,22	1,88	0,72	0,61
175	(1S,5S,8R,9S,10S,13S,14S,17S)-17-гидрокси-1,10,13,17-тетраметил-2,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16-додекагидро-1H-циклопента[а]фенантрен-3-он	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	2175	–	0,43	–	0,14
176	нонадека-1,18-диен-7,10-дион	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	2177	0,92	–	0,54	–
177	5-бутил-5-этилгептадекан	C ₂₃ H ₄₈	2202	–	0,30	–	0,10
178	неидентифицированное <i>m/z</i> 281? [M ⁺], 95 (100)		2219	–	0,17	–	0,05
179	(4E,8E,13Z)-1,5,9-триметил-12-пропан-2-илцикло-тетрадека-4,8,13-триен-1,3-диол	C ₂₀ H ₃₄ O ₂	2237	–	0,07	–	0,02
180	неидентифицированное <i>m/z</i> 300? [M ⁺], 99 (100)		2259	0,07	–	0,04	–
181	докоз-1-ен	C ₂₂ H ₄₄	2268	0,06	–	0,04	–

1	2	3	4	5	6	7	8
182	3-этил-3-гидрокси-10,13-диметил-2,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16-додекагидро-1Н-циклопента[а]фенантрин-17-он	C ₂₁ H ₃₄ O ₂	2282	0,08	–	0,04	–
183	1-[(3R,5R,8R,9S,10S,13S,14S,17S)-3-гидрокси-10,13-диметил-2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидро-1Н-циклопента[а]фенантрин-17-ил]этанон; [прегнанолон]	C₂₁H₃₄O₂	2284	1,58	0,19	0,93	0,06
184	трикозан	C ₂₃ H ₄₈	2296	0,99	0,07	0,58	0,02
185	8-(2,5,58А-тетраметил-1,4,4А,5,6,7,8,8А-октагидро-1-нафталил)-6-метил-5-октен-2-ол	C ₂₃ H ₄₀ O	2327	–	0,22	–	0,07
186	16-гидроксикауран-18-ил ацетат	C ₂₂ H ₃₆ O ₃	2329	0,23	–	0,14	–
187	5-метил-5-(4,8,12-триметилтридецил)оксолан-2-он	C ₂₁ H ₄₀ O ₂	2345	0,22	–	0,12	–
188	(2E,6E,10E)-3,7,11,15-тетраметилгексадека-2,6,10,14-тетраен-1-ил ацетат	C ₂₂ H ₃₆ O ₂	2377	0,07	–	0,03	–
189	неидентифицированное <i>m/z</i> 323 [M+], 69 (100)		2390	–	0,38	–	0,12
190	1-(3,11-дигидрокси-10,13-диметил-2,3,4,5,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-тетрадекагидро-1Н-циклопента[а]фенантрин-17-ил)этанон	C ₂₁ H ₃₄ O ₃	2402	0,24	–	0,14	–
191	(4,10,13-триметил-3-оксо-1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-додекагидроциклопента[а]фенантрин-17-ил) ацетат	C ₂₂ H ₃₂ O ₃	2443	0,22	–	0,12	–
192	неидентифицированное <i>m/z</i> 281 [M+], 207? (100)		2453	–	0,11	–	0,04
193	(4,10,13-триметил-3-оксо-1,2,6,7,8,9,11,12,14,15,16,17-додекагидроциклопента[а]фенантрин-17-ил) ацетат (изомер)	C ₂₂ H ₃₂ O ₃	2462	0,18	–	0,11	–
194	пентакозан	C ₂₅ H ₅₂	2500	0,73	–	0,42	–
195	бис (2-этилгексил)-1,2-бензолдикарбоксилат; [диэтилгексилфталат]	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	2540	0,61	0,16	0,36	0,05
196	гептакозан	C ₂₇ H ₅₆	2700	0,23	–	0,14	–
197	(22E)-3α-эргоста-14,22-диен-5β-ол ацетат	C ₃₀ H ₅₀ O ₂	2705	–	0,07	–	0,02
198	2,6,10,15,19,23-гексаметилтетракоза-2,6,10,14,18,22-гексаен; [сквален]	C ₃₀ H ₆₂	2791	0,25	0,04	0,15	0,01
Мажорные соединения				69,7	66,0	41,0	21,3
Всего мажорных соединений/общих				26/17	23/17		
Всего соединений/общих				141/91	148/91		
Всего				100,0	100,0	58,9	32,3

П р и м е ч а н и е. Для некоторых соединений в квадратных скобках указаны тривиальные или наиболее часто употребляемые наименования; полужирным шрифтом выделены мажорные соединения, доля которых превышала 1 % хотя бы в один из годов наблюдений. RI – индекс удерживания; % – процентное содержание вещества от суммы всех веществ эфирного масла, С – абсолютное содержание вещества, мкг/г сухой массы растения.

чуть более 60 %. Данное обстоятельство указывает на сильную вариабельность компонентного состава НОС роголистника даже в одном и том же месте обитания в зависимости от конкретных условий среды.

Оценка по коэффициентам сходства Жаккара (0,46) и Сёренсена – Чекановского (0,63)

показала невысокое сходство образцов, учитывая, что по общим представлениям сходство более 80 % считается высоким, а менее 50 % – низким [Генинг и др., 1990].

Анализ состава мажорных компонентов (доля соединения в суммарном эфирном масле превышала 1 %) показал наличие 26 та-

Сравнительное содержание (% по отношению к цельному эфирному маслу) основных групп соединений в образцах *S. demersum* из оз. Макаркино (Волго-Ахтубинская пойма) в 2009 и 2010 гг.

Группа соединений	2009 г.	2010 г.
Кетоны	27,38	30,29
Спирты	8,66	24,60
Альдегиды	18,39	14,63
Эфиры	13,99	9,49
Углеводороды	11,36	6,39
Серосодержащие соединения	–	4,61
Фенолы	1,00	2,98
Полифункциональные соединения	1,61	2,73
Ароматические углеводороды	0,86	0,78
Азот и хлорсодержащие соединения	–	0,55
Жирные кислоты	14,62	0,27
Азотсодержащие соединения	0,44	0,23
Неизвестные соединения	1,70	2,45

П р и м е ч а н и е. Прочерк – компонент не обнаружен.

ких соединений в 2009 г. и 23 – в 2010 г., причем только 17 из них являлись общими (см. табл. 2). Сходство состава НОС роголистника 2009 и 2010 гг. по мажорным компонентам составило 0,53 и 0,69 по индексам Жаккара и Сёренсена – Чекановского, что соответствует среднему уровню сходства. При этом на долю мажорных НОС приходилось 69,7 % (2009 г.) и 66 % (2010 г.) общего количества НОС эфирного масла.

Следует отметить общее уменьшение биосинтеза НОС почти в 2 раза в 2010 г. (32 мг/г сух. массы против 59 мг/г сух. массы в 2009 г.), когда в водоеме преобладали цианобактерии, что, возможно, свидетельствует об угнетении развития роголистника с их стороны.

Переход озера в 2010 г. в другое состояние его экосистемы (эвтрофный тип с доминированием цианобактерий) привело к значительному изменению структуры низкомолекулярного метаболома роголистника на уровне основных групп соединений (табл. 3). В оба года исследований в составе НОС данного растения среди наиболее обильных групп отмечены кетоны и альдегиды. Однако в 2009 г. содержание жирных кислот составляло 14,62 % от суммарной концентрации НОС, а в 2010 г. их доля оказалась ничтожной величиной – 0,27 %. Известно, что многие жирные кислоты являются активными

аллелохемиками [Nakai et al., 2005; Hu, Hong, 2008; Zuo et al., 2016; Sun et al., 2016], и, возможно, высокое содержание свободных жирных кислот в составе НОС в 2009 г. явилось существенным вкладом в подавление развития фитопланктона в озере.

В 2009 г. три кислоты, а именно: гексадекановая (7,46 %), (9Z,12Z)-октадека-9,12-диеновая (5,15 %), тетрадекановая (1,07 %) входили в состав мажорных компонентов роголистника, причем последние две не обнаружены в 2010 г.

Кроме карбоновых кислот среди мажорных компонентов обращает на себя внимание преобладание в 2009 г. (как в относительных, так и в абсолютных единицах) таких альдегидов, как гексаналь, (E)-гепт-4-еналь, гептаналь, пентадеканаль, (7Z,10Z,13Z)-гексадека-7,10,13-триеналь, причем последние два не выявлены в 2010 г., хотя в 2009 г. их суммарное содержание составило 4,37 % общего количества НОС (см. табл. 2). Упомянутые, а также другие альдегиды в водных экосистемах выполняют различные функции, важнейшими из которых являются регуляторная, сигнальная и защитная, при этом их синтез очень вариабелен и сильно зависит от состояния окружающей среды [Watson et al., 2009]. Как показали результаты исследований, уровень синтеза альде-

гидов, а также эфиров, у роголистника падает в условиях конкурентного давления со стороны фитопланктона с преобладанием цианобактерий (см. табл. 3).

В то же время, в 2010 г. низкомолекулярный метаболический профиль роголистника характеризовался существенно повышенным синтезом спиртов, фенолов и полифункциональных соединений. Среди спиртов особенно следует отметить манноол (5-(5,5,8а-триметил-2-метилен-3,4,4а,6,7,8-гексагидро-1Н-нафтален-1-ил)-3-метилпент-1-ен-3-ол), доля которого увеличилась с 3,19 до 15,77 %. Сходное содержание манноола (16,3 %) характерно для роголистника, произрастающего в прудах Парка Победы (г. Санкт-Петербург) [Крылова и др., 2016]. Следует отметить, что среди водных растений это вещество впервые выявлено именно у роголистника [Курашов и др., 2012].

Известно, что для манноола характерны различные типы биологической активности (антибактериальная, противогрибковая, антиоксидантная, противоопухолевая) [Ulubelen et al., 1994; Demetzos, Dimas, 2001; Topcu, Gören, 2007; Souza et al., 2011; Sellami et al., 2012], высокий уровень которых был продемонстрирован при исследовании свойств мажорных компонентов состава НОС водных макрофитов при помощи метода количественного соотношения структура – активность для химических соединений (Quantitative Structure-Activity Relationship – QSAR) [Kurashov et al., 2016]. Усиление синтеза этого соединения в 2010 г. (и относительно, и абсолютно), возможно, свидетельствует о ситуации, когда роголистник стремился повысить свою защищенность от различных неблагоприятных воздействий со стороны своего биологического окружения (в том числе патогенного характера) в условиях существования в среде с доминированием цианобактерий. Показано, что у итальянского кипариса *Cupressus sempervirens* L. усиливался синтез манноола в ответ на усиление инфекции со стороны патогенного гриба *Seiridium cardinale* (Wagner) Sutton & Gibson [Ahotegui-Castells et al., 2015]. Этот же эффект увеличения концентрации манноола в ответ на биотические патогенные атаки отмечался у других растений семейства Cupressaceae [Hanari et al., 2002].

В 2010 г. увеличилось относительное и абсолютное содержание и других соединений, выполняющих защитные функции у растений: сафраналя (с 0,95 до 1,79 %), β-циклоцитраля (с 0,59 до 1,25 %), α-ионона (с 0,34 до 1,19 %), геранилацетона (с 0,58 до 1,13 %), β-ионона (с 6,46 до 9,32 %), биформена (с 1,75 до 2,99 %). Причем, некоторые из этих соединений в 2010 г. перешли в разряд мажорных компонентов.

Значимым мажорным компонентом для обоих лет исследования оказался β-ионон (6,46 и 9,32 % по содержанию). По-видимому, это соединение у роголистника выполняет функции, необходимые в любых условиях существования, например, защита растения от повышенной ультрафиолетовой радиации [Lamikanra, Richard, 2002], что актуально при существовании его в регионе с высокой суммарной солнечной радиацией [Государственный доклад..., 2010]. При этом β-ионон и геранилацетон могут также выделяться в окружающую среду и участвовать в аллелопатических взаимодействиях [Jüttner, 1979].

Еще одним мажорным компонентом, значимым и в 2009, и в 2010 гг. (4,47 и 2,38 % соответственно) являлся 6,10,14-триметилпентадекан-2-он с концентрациями 2,63 и 0,77 мкг/г сух. массы. По-видимому, для водных растений это не очень высокие величины, поскольку, например, концентрация этого компонента у бурых морских макроводорослей изменяется в пределах от 2,9 до 30,9 мкг/г сух. массы (исследовано пять видов) [Santos et al., 2016]. У Chlorophyta и Rhodophyta содержание 6,10,14-триметилпентадекан-2-она колеблется в пределах 2,2–45,5 мкг/г сух. массы [Santos et al., 2015].

Необходимо также упомянуть два значимых соединения в образцах роголистника двух контрастных лет, а именно: биформен и фитол (см. табл. 1). Функции первого в водной экосистеме пока не ясны, однако показано [Курашов и др., 2014], что он может, трансформируясь в скларен, выделяться макрофитами в окружающую среду, явно участвуя в определенных биотических взаимодействиях. Что же касается фитола, то это соединение обладает целым рядом различных биологических активностей (противовоспалительной, противогрибковой, антибактериальной, противоопухолевой, антимуtagen-

ной, антигератогенной, антиоксидантной и др.), что делает его перспективным соединением для разработки новых лекарственных препаратов [Islam et al., 2015; Kurashov et al., 2016].

Вместе с тем вопрос об экологической роли фитола достаточно сложен. Можно предположить, что он способен высвободиться из молекул хлорофилла в достаточно жестких условиях гидродистилляции в процессе выделения эфирного масла, при которых может наблюдаться изменение компонентного состава [Ткачев, 2008]. В то же время известно, что фитол может содержаться в растениях в трех формах: в свободном виде, в составе хлорофилла и как этерифицированное соединение [Peisker et al., 1989]. Аккумуляция свободного фитола в клетках может наблюдаться при старении растительных тканей и стрессе, вызванном условиями окружающей среды [Du, Benning, 2016], при этом он может служить индикатором стресса [Ekeberg et al., 1995]. Также выявлено, что свободный фитол играет важную роль в синтезе токоферола [Valentin, Qungang, 2010], в процессе которого до 80 % данного соединения может проходить через промежуточную стадию свободного фитола [Norris et al., 2004]. По-видимому, свободный фитол, является не только промежуточным продуктом для синтеза токоферола, но и используется растениями для обеспечения защитных и аллелопатических функций. Защитная и отпугивающая функция данного соединения показана в отношении насекомых [Anderson et al., 1993; Vencl, Morton, 1998]. У тропического растения *Piper betle* L. именно фитол является биоактивным компонентом против инфекций, вызываемых *Serratia marcescens* Bizio [Srinivasan et al., 2016]. Имеющиеся факты дают основания предположить, что он может играть определенную роль в жизнедеятельности и взаимоотношениях роголистника с другими представителями гидробиоценоза.

В эфирном масле *C. demersum* образца 2010 г. выявлены в значительном количестве серосодержащие метаболиты (4,60 %), которые отсутствовали в растениях предыдущего года сбора. Они оказывают ингибирующее воздействие на цианобактерии и водоросли

[Watson, 2003; Zhang et al., 2013a]. Известно, что данные метаболиты наземных растений подавляют рост и размножение некоторых мицелиальных грибов [Zhang et al., 2013b] и дрожжей [Kim et al., 2004]. Возможно, что и в водной среде серосодержащие соединения у *C. demersum* выполняют аналогичные функции.

Среди выявленных соединений представляет интерес ксенобиотик нонилфенол, являющийся токсичным как для человека, так и других организмов. Он используется для производства моющих средств, пластмасс, нефтяных лаков [Бураковский и др., 2010], содержится в пестицидах, некоторых инсектицидах, красящих средствах и т. д. [Preuss et al., 2006; Бураковский и др., 2010]. Известно, что данный ксенобиотик способен накапливаться в тканях многих водных организмов [Ekelund et al., 1990; Blackburn et al., 1999]. Нонилфенол поступает в водоемы только в результате антропогенного воздействия, его содержание коррелирует с уровнем антропогенной деятельности [Soares et al., 2008], поэтому он может являться маркером загрязнения экосистемы. Количество нонилфенола в *C. demersum* сбора 2010 г. составляло 2,1 %, что почти в 3 раза выше, чем в 2009 г. (0,72 %).

Согласно литературным данным концентрация нонилфенола может достигать в пресноводных водорослях от 1,5 до 38 мг/кг (по-видимому, сырой массы) [Ahel et al., 1993], а в морских водорослях рода *Ulva* – $0,25 \pm 0,15$ мкг/г сух. массы [Sfriso et al., 1992]. Выявленные концентрации нонилфенола у роголистника (0,43 мкг/г сух. массы в 2009 г. и 0,68 мкг/г сух. массы в 2010 г.) указывают на значительную способность растения аккумулировать данный ксенобиотик из водной среды. Если считать нонилфенол показателем общего уровня загрязнения экосистемы исследованного пойменного озера, которое зависит от качества паводковых вод, поступающих в него в весеннее половодье, то можно предположить, что уровень загрязнения экосистемы водоема в 2010 г. оказался выше, чем в 2009 г. Возможно, этот факт имеет причинное отношение к тому, что озеро в 2010 г. развивалось по второму (эвтрофному) сценарию существования с преобладанием цианобактерий.

Другой вероятной причиной, способствующей формированию экосистемы озера по эвтрофному типу, может служить повышение уровня воды [Scheffer et al., 2001]. Согласно работе [Филиппов и др., 2015], паводье в Волго-Ахтубинской пойме в 2009 г. завершилось 9 июня, а в 2010 г. – 14 июня, т. е. в пойменном оз. Макаркино на второй год исследования высокий уровень воды поддерживался более длительное время. Если после паводка уровень в озере достаточно высок определенное время, это может способствовать развитию фитопланктона и препятствовать развитию погруженной растительности, и наоборот, более низкий уровень воды может формировать благоприятные начальные условия для развития макрофитов, которые в дальнейшем через аллелопатическое воздействие и потребление биогенов препятствуют интенсивному развитию фитопланктона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Межгодовое исследование компонентного состава НОС роголистника темно-зеленого, произрастающего в пойменном озере с изменяющимся в разные годы трофическим состоянием показало высокую изменчивость состава и содержания НОС. При этом, компонентный состав НОС у роголистника с большой степенью вероятности является следствием развития того или иного трофического статуса у изученного пойменного озера.

Если начальные условия вегетационного сезона благоприятствуют развитию в озере данного растения, то оно (совместно с другими макрофитами) посредством аллелохимического воздействия (прежде всего, по-видимому, фракции свободных жирных кислот) ингибирует рост планктонных цианобактерий в озере. Если же начальные условия (возможно, повышенная степень загрязнения паводковых вод или более длительное поддержание высокого уровня воды в начале вегетационного сезона) способствуют быстрому и бурному развитию фитопланктона с преобладанием цианобактерий, то состав НОС роголистника характеризуется превалированием соединений, обеспечивающих повышенную

защитную реакцию растения в связи с необходимостью существовать в неблагоприятной среде с повышенным конкурентным давлением со стороны цианобактерий и сопутствующими условиями эвтрофного водоема. При этом снижается общий уровень содержания НОС (почти в 2 раза) вследствие угнетения развития роголистника.

ЛИТЕРАТУРА

- Алекин О. А., Семенов А. Д., Скопинцев Б. А. Руководство по химическому анализу вод суши. Л.: Наука, 1973. 269 с.
- Бульон В. В. Первичная продукция планктона внутренних водоемов. Л.: Наука, 1983. 150 с.
- Бураковский А. И., Пивень Н. В., Лухверчик Л. Н. Нонилфенол как повреждающий фактор регуляторных систем организма // Тр. БГУ. Фармакология и фармация. 2010. Т. 5, ч. 1. С. 243–254.
- Быкова С. Н., Борисовская Е. В., Виноградов Г. А. Влияние некоторых макрофитов и нитчатых зеленых водорослей на сукцессию микроперифитонных сообществ // Поволж. экол. журн. 2010. № 3. С. 241–253.
- Винберг Г. Г. Первичная продукция водоемов. Минск, 1960. 329 с.
- Генинг В. Ф., Бунятян Е. П., Пустовалов С. Ж., Рычков Н. А. Формализованно-статистические методы в археологии (анализ погребальных памятников). Киев: Наук. думка, 1990. 304 с.
- ГОСТ 24027.2-80 Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. М.: Изд-во стандартов, 1980. 31 с.
- ГОСТ 7082.5-88. Плоды эфирномасличных культур. Промышленное сырье. Методы определения массовой доли эфирного масла. Сб. ГОСТов. М.: Изд-во стандартов, 1989. С. 13–24.
- Государственный доклад о состоянии природных ресурсов и охране окружающей среды Астраханской области за 2009 год. Астрахань, 2010. 326 с.
- Гуревич Ф. А. Роль фитонцидов во внутренних водоемах // Водн. ресурсы. 1978. № 2. С. 133–142.
- Дмитриев В. В., Мякишева Н. В., Третьяков В. Ю., Хованов Н. В. Многокритериальная оценка экологического состояния и устойчивости геосистем на основе метода сводных показателей. II. Трофический статус водных экосистем // Вестн. СПбГУ. 1997. Сер. 7. Вып. 1, № 7. С. 51–67.
- Дубына Д. В., Стойко С. М., Сытник К. М., Тасенкевич Л. А., Шеляг-Сосонко Ю. Р., Гейны С., Гроудова З., Гусак Ш., Отягелова Г., Эржабкова О. Макрофиты – индикаторы изменений природной среды. Киев: Наук. думка, 1993. 434 с.
- Китаев С. П. Основы лимнологии для гидробиологов и ихтиологов. Петрозаводск: Карел. науч. центр РАН, 2007. 395 с.
- Крылова Ю. В., Курашов Е. А., Митрукова Г. Г. Компонентный состав летучих низкомолекулярных органических соединений *Ceratophyllum demersum* (Се-

- rato­phyllaceae), произрастающего в различных кли­матических условиях // Во­да: химия и экология. 2016. № 8. С. 11–24.
- Курашов Е. А., Крылова Ю. В., Митрукова Г. Г., Чер­нова А. М. Летучие низкомолекулярные метаболиты водных макрофитов, произрастающих на тер­ритории России, и их роль в экосистемах // Сиб. экол. журн. 2014. № 4. С. 573–591 [Kurashov E. A., Krylova J. V., Mitrukova G. G., Chernova A. M. Low molecular weight metabolites of aquatic macrophytes, growing on the territory of Russia, and their role in ecosystems // Contemporary Problems of Ecology. 2014. N 4. P. 573–591].
- Курашов Е. А., Батаева Ю. В., Крылова Ю. В., Митру­кова Г. Г. Закономерности биосинтеза низкомолеку­лярных органических соединений водными макро­фитами и цианобактериями и оценка перспектив их практического использования // Биотехнология: состояние и перспективы развития: сб. науч. тр. ЗАО “Экспо-биохим-технологии”, РХТУ им. Д. И. Мен­делеева, 2015. С. 332–333.
- 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. 2012. № 6. С. 107–116.
- Метейко Т. Я. Метаболиты высших водных растений и их роль в гидробиоценозах (обзор) // Гидробиол. журн. 1978. Т. XVII, № 4. С. 3–14.
- Методические рекомендации по сбору и обработке ма­териалов при гидробиологических исследованиях на пресноводных водоемах. Фитопланктон и его про­дукция. Л., 1981. 32 с.
- Милиус А. Содержание хлорофилла “а” фитопланкто­на в малых разнотипных озерах Эстонии // Изв. АН ЭССР. Биология. 1981. Т. 30, № 2. С. 147–157.
- Новиков Ю. В., Ласточкина К. О., Болдина З. Н. Мето­ды исследования качества воды водоемов. М.: Ме­дицина, 1990. 400 с.
- Пырина И. Л. Кислородный метод определения первич­ной продукции фитопланктона // Методические вопросы изучения первичной продукции планктона внутренних водоемов. СПб.: Гидрометеоздат, 1993. С. 10–13.
- Руководство по методам гидробиологического анализа поверхностных вод и донных отложений. Л.: Гидро­метеоздат, 1983. 240 с.
- Ткачев А. В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск: Изд.-полиграф. предприятие “Офсет”, 2008. 969 с.
- Филиппов О. В., Кочеткова А. И., Баранова М. С., Брыз­галина Е. С. Современное состояние и проблемы вод­ного питания Волго-Ахтубинской поймы // Грани познания. 2015. № 4 (38). С. 31–41.
- Фитопланктон Нижней Волги. Водохранилища и низо­вые реки / под ред. И. С. Трифонова. СПб.: Наука, 2003. 232 с.
- Achotegui-Castells A., Danti R., Liusià J., Della Roc­ca G., Barberini S., Peñuelas J. Strong induction of minor terpenes in italian cypress, *Cupressus sempervi­rens*, in response to infection by the fungus *Seiridium cardinale* // J. Chem. Ecol. 2015. Vol. 41. P. 224–243. DOI:10.1007/s10886-015-0554-1.
- Ahel M., McEvoy J., Giger W. Bioaccumulation of the lipophilic metabolites of nonionic surfactants in fresh­water organisms // Environ. Pollut. 1993. Vol. 79. P. 243–248.
- Anderson P. M., Hilker M., Hansson B. S., Bombosch S., Klein B., Schildknecht H. Oviposition deterring com­ponents in larval frass of *Spodoptera littoralis* (Boisd.) (Lepidoptera: Noctuidae): A behavioral and electrophysiological evaluation // J. Insect Physiol. 1993. Vol. 39. P. 129–137.
- Blackburn M. A., Kirby S. J., Waldock M. J. Concentrations of alkyphenol polyethoxylates entering UK estuaries // Marine Pollution Bull. 1999. Vol. 38, N 2. P. 109–118.
- Carlson R. E. A trophic state index for lakes // Limnol. Oceanogr. 1977. Vol. 22, N 2. P. 361–369.
- Czekanowski J. Coefficient of racial likeness and dur­chschnittliche Differenz // Anthropol. Anz. 1922. Vol. 9. P. 227–249.
- Demetzos C., Dimas K. S. Labdane-type diterpenes: Chem­istry and biological activity // Studies in Natural Products Chemistry. 2001. Vol. 25. Part F. P. 235–292.
- Du Z. Y., Benning C. Triacylglycerol accumulation in pho­tosynthetic cells in plants and algae. Lipids in Plant and Algae Development // Subcellular Biochemis­try / eds. Y. Nakamura, Y. Li-Beisson 2016. Vol. 86. Springer, Cham. DOI: 10.1007/978-3-319-25979-6_8.
- Ekeberg D., Jablonska A. M., Ognier G. Phytol as a possible indicator of ozone stress by *Picea abies* // Environ. Pollution. 1995. Vol. 89. P. 55–58.
- Ekelund R., Bergman A., Granmo A., Berggre M. Bioac­cumulation of 4-Nonylphenol in Marine Animals-A Re-evaluation // Ibid. 1990. N 64. P. 107–120.
- 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.
- Hanari N., Yamamoto H., Kuroda K. Comparison of ter­penes in extracts from the resin and the bark of the resinous stem canker of *Chamaecyparis obtuse* and *Thujaopsis dolabrata* var. *hondae* // J. Wood. Sci. 2002. Vol. 48. P. 56–63.
- 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.
- Islam M. T., De Alencar M. V. O. B., Da Conceição Macha­do K., Da Conceição Machado K., De Carvalho Melo-Cavalcante A. A., De Sousa D. P., De Freitas R. M. Phytol in a pharma-medico-stance // Chem.-Biol. Interactions. 2015. Vol. 240. P. 60–73.
- Jaccard P. Distribution de la flore alpine dans le Bassin des Dranses dans quelques regions voisines // Bull. Soc. Vaudoisesci. Natur. 1901. Vol. 37, Bd. 140. P. 241–272.
- Jackson L. J. Macrophyte-dominated and turbid states of shallow lakes: Evidence from Alberta Lakes // Ecosystems. 2003. Vol. 6. P. 213–223. DOI: 10.1007/s10021-002-0001-3
- Jüttner F. Nor-carotenoids as the major volatile excretion products of Cyanidium // Z. Naturforsch. (Sect. C). 1979. Vol. 34. P. 186–191.
- Kim J. W., Huh J. E., Kyung S. H., Kyung K. H. Anti­microbial activity of alk(en)yl sulfides found in essen­tial oils of garlic and onion // Food Sci. Biotechnol. 2004. Vol. 13, N 2. P. 235–239.

- Kurashov E. A., Fedorova E. V., Krylova J. V., Mitruko-va G. G. Assessment of the potential biological activity of low molecular weight metabolites of freshwater macrophytes with QSAR // *Scientifica*. 2016. Vol. 2016. Article ID 1205680. 9 p. DOI:10.1155/2016/1205680.
- Lamikanra 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.
- Lee L. S., Brooks L. O., Homer L. E., Rossetto M., Henry R. J., Baverstock P. R. Geographic variation in the essential oils and morphology of natural populations of *Melaleuca alternifolia* (Myrtaceae) // *Biochem. Systemat. Ecol.* 2002. Vol. 30, Iss. 4. P. 343–360.
- Liorens L., Liorens-Molina J. A., Agnello S., Boira H. Geographical and environment-related variations of essential oils in isolated populations of *Thymus richardii* Pers. in the Mediterranean basin // *Ibid.* 2014. Vol. 56. P. 246–254. DOI:10.1016/j.bse.2014.05.007.
- Nakai S., Yamada S., Hosomi M. Anti-cyanobacterial fatty acids released from *Myriophyllum spicatum* // *Hydrobiologia*. 2005. Vol. 543. P. 71–78.
- Norris S., Lincoln K., Abad M., Scott M., Eilers R., Hart-suyker K., Kindle K., Hirshberg J., Karunananda B., Moshiri F., Stein J. C., Valentin H. E., Venkatesh T. V. Tocopherol biosynthesis related genes and uses thereof. International Patent application WO 2004013312 A2. 2004.
- Nürnberg G. K. Trophic state of clear and colored, soft-and hardwater lakes with special consideration of nutrients, anoxia, phytoplankton and fish // *Lake and Reservoir Management*. 1996. Vol. 12, N 4. P. 432–447. DOI: 10.1080/07438149609354283.
- Peisker C., Düggelin T., Rentsch D., Matile P. Phytol and the breakdown of chlorophyll in senescent leaves // *J. Plant Physiol.* 1989. Vol. 135. P. 428–432.
- Preuss T. G., Gehrhardt J., Schirmer K., Coors A., Rubach M., Russ A., Jones P. D., Giesy J. P., Ratte H. T. Nonylphenol isomers differ in estrogenic activity // *Environ. Sci. Technol.* 2006. Vol. 40, N 16. P. 5147–5153.
- Santos S. A. O., Oliveira C. S. D., Trindade S. S., Abreu M. H., Rocha S. S. M., Silvestre A. J. D. Bioprospecting for lipophilic-like components of five Phaeophyta macroalgae from the Portuguese coast // *J. Appl. Phycol.* 2016. Vol. 28. P. 3151–3158. DOI 10.1007/s10811-016-0855-y.
- Santos S. A. O., Vilela C., Freire C. S. R., Abreu M. H., Rocha S. S. M., Silvestre A. J. D. Chlorophyta and Rhodophyta macroalgae: A source of health promoting phytochemicals // *Food Chem.* 2015. Vol. 183. P. 122–128.
- Scheffer M. Alternative attractors of shallow lakes // *The Sci. World*. 2001. Vol. 1. P. 254–263. DOI 10.1100/tsw.2001.62.
- Scheffer M., Hosper S. H., Meijer M.-L., Moss B., Jepsen E. Alternative equilibria in shallow lakes // *Trends Ecol. Evol.* 1993. Vol. 8. P. 275–279.
- Scheffer M., Carpenter S., Foley J. A., Folke C., Walker B. Catastrophic shifts in ecosystems // *Nature*. 2001. Vol. 413. P. 591–596.
- Sellami I. H., Rebey I. B., Sriti J., Rahali F. Z., Limam F., Marzouk B. Drying sage (*Salvia officinalis* L.) plants and its effects on content, chemical composition and radical scavenging activity of the essential oil // *Food and Bioprocess Technol.* 2012. Vol. 5, N 8. P. 2978–2989.
- Sfriso A., Pavoni B., Marcomini A., Orio A. A. Macroalgae, nutrient cycles and pollutants in the lagoon of venice // *Estuaries*. 1992. Vol. 15, N 4. P. 517 – 528.
- Soares A., Guieysse B., Jefferson B., Cartmell E., Lester J. N. Nonylphenol in the environment: A critical review on occurrence, fate, toxicity and treatment in wastewaters // *Environ. Int.* 2008. Vol. 34. P. 1033–1049.
- 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 // *Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Biologiske Skrifter*. 1948. Vol. 5. P. 1–34.
- Souza A. B., De Souza M. G. M., Moreira M. A., Moreira M. R., Furtado N. A. J. C., Martins C. H. G., Bastos J. K., Dos Santos R. A., Heleno V. C. G., Ambrosio S. R., Veneziani R. C. S. Antimicrobial evaluation of diterpenes from copaifera langsdorffii oleoresin against periodontal anaerobic bacteria // *Molecules*. 2011. Vol. 16, N 11. P. 9611–9619.
- Srinivasan R., Devi K. R., Kannappan A., Pandian S. K., Ravi A. V. Piper betle and its bioactive metabolite phytol mitigates quorum sensing mediated virulence factors and biofilm of nosocomial pathogen *Serratia marcescens* in vitro // *J. Ethnopharmacol.* 2016. Vol. 193. P. 592–603.
- Sun X., Jin H., Zhang L., Hu W., Li Y., Xu N. Screening and isolation of the algicidal compounds from marine green alga *Ulva intestinalis* // *Chin. Journ. Ocean. Limnol.* 2016. Vol. 34. P. 781–788. DOI: 10.1007/s00343-016-4383-z.
- Topçu G., Gören A. G. Biological activity of diterpenoids isolated from Anatolian Lamiaceae plants // *Records of Natural Products*. 2007. Vol. 1, N 1. P. 1–16.
- Ulubelen A., Topçu G., Eris C., Sönmez U., Kartal M., Kurucu S., Bozok-Johansson C. Terpenoids from *Salvia sclarea* // *Phytochemistry*. 1994. Vol. 36. P. 971–974.
- Valentin H. E., Qungang Q. Tocochromanols: Biological function and recent advances to engineer plastidial biochemistry for enhanced oil seed vitamin E levels // *The Chloroplast. Advances in Photosynthesis and Respiration* / eds. C. A. Rebeiz, C. Benning, H. J. Bohner, H. Daniell, J. K. Hooper, H. K. Lichtenthaler, A. R. Portis, B. C. Tripathy. Dordrecht: Springer, 2010. Vol. 31. P. 155–170.
- Vencl F. V., Morton T. C. The shield defense of the sumac flea beetle, *Blepharida rhois* (Chrysomelidae: Alticinae) // *Chemoecology*. 1998. Vol. 8. P. 25–32.
- Watson S. B. Cyanobacterial and eukaryotic algal odour compounds: signals or by-products? A review of their biological activity // *Phycologia*. 2003. Vol. 42, N 4. P. 332–350.
- Watson S. B., Caldwell G., Pohnert G. Fatty acids and oxylipins as semiochemicals // *Lipids in Aquatic Ecosystems*. Springer, 2009. P. 65–91.
- Zhang K., Lin T. F., Zhang T., Li C., Gao N. Characterization of typical taste and odor compounds formed by *Microcystis aeruginosa* // *J. Environ. Sci (China)*. 2013a. Vol. 25, N 8. P. 1539–1548.

Zhang H., Mallik A., Zeng R.S. Control of Panama disease of banana by rotating and intercropping with Chinese chive (*Allium tuberosum* Rottler): Role of plant volatiles // J. Chem. Ecol. 2013b. Vol. 39, N 2. P. 243–252. DOI: 10.1007/s10886-013-0243-x.

Zuo S., Zhou S., Ye L., Ding Y., Jiang X. Antialgal effects of five individual allelochemicals and their mixtures in low level pollution conditions // Environ. Sci. Pollut. Res. 2016. Vol. 23. P. 15703–15711. DOI: 10.1007/s11356-016-6770-6.

Interannual Variability of the Composition of Low-Molecular Metabolites of *Ceratophyllum demersum* (Ceratophyllaceae) in the Floodplain Lake with Changing Trophic Status

E. A. KURASHOV^{1,4}, G. G. MITRUKOVA^{1,3}, J. V. KRYLOVA^{2,4}

¹ Institute of Limnology, RAS
196105, St. Petersburg, Sevastianova str., 9
E-mail: evgeny_kurashov@mail.ru

² Berg State Research Institute on Lake and River Fisheries
199053, St. Petersburg, emb. Makarova, 26
E-mail: juliakrylova@mail.ru

³ St. Petersburg State Chemical-Pharmaceutical Academy
197376, St. Petersburg, Professora Popova str., 14
E-mail: galya-21@mail.ru

⁴ ITMO University
197101, St. Petersburg, Kronverkskiy ave., 49

Regularities of formation of composition of low molecular weight organic compounds (LMWOC) of aquatic macrophytes in relation to changes in the water environment remain still poorly understood. The aim of this work was to conduct a comparative interannual study of the component composition of LMWOC of *Ceratophyllum demersum* L. (hornwort, rigid hornwort) growing in the floodplain lake with changing trophic state (Volga-Akhtuba floodplain). A high variability of the structure and content of individual compounds in hornwort in different trophic states of the lake was revealed. Active allelochemicals, of which free fatty acids seemed to be the most important, prevailed in the LMWOC in the “macrophytic” mesotrophic state of the lake. In the “cyanobacterial” eutrophic type of development of the lake, the composition of LMWOC of hornwort was characterized by the prevalence of compounds providing an enhanced protective reaction of the plant (of which the more important was manool) under conditions of the negative impacts of cyanobacteria, which also resulted in a decrease in the overall level of synthesis of compounds (almost 2-fold).

Key words: *Ceratophyllum demersum*, cyanobacteria, macrophytes, low molecular weight organic compounds, gas chromatography-mass spectrometry, allelopathy, low molecular weight metabolome.