

УДК 574.5+(581.19: 547.9+543.8)

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА НИЗКОМОЛЕКУЛЯРНОГО МЕТАБОЛОМА МАКРОФИТОВ РАЗНОТИПНЫХ ВОДОЕМОВ АКВАТОРИИ КАНДАЛАКШСКОГО ЗАЛИВА БЕЛОГО МОРЯ

© *Е.Я. Явид¹, В.В. Ходонович^{1,2}, Ю.В. Крылова^{1,3}, Е.А. Курашов^{1,3*}, Р.Е. Смагин⁴*

¹ Институт озероведения РАН, обособленное подразделение СПб ФИЦ
РАН, ул. Севастьянова, 9, Санкт-Петербург, 196105, Россия,
evgeny_kurashov@mail.ru

² Санкт-Петербургский филиал «ВНИРО» – «ГОСНИОРХ» им. Л.С. Берга,
наб. Макарова, 26, Санкт-Петербург, 199053, Россия

³ Институт биологии внутренних вод им. И.Д. Папанина РАН, п. Борок, 109,
152742, Россия

⁴ Санкт-Петербургский государственный университет, Университетская
наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034, Россия

Впервые проведен сравнительный анализ состава эфирных масел структурообразующих макрофитов, произрастающих в пресноводных и соленоводных объектах Кандалакшского залива Белого моря. Низкомолекулярные органические соединения (НОС) в составе эфирного масла водных макрофитов *Nuphar lutea* (L.) Sm., *Ruppia maritima* L., *Zostera marina* L., *Fucus vesiculosus* L., *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis получали из высушенных растений методом паровой гидродистилляции с использованием аппарата Клевенджера. Качественный и количественный состав НОС исследовали при помощи газовой хромато-масс-спектрометрии (ГХ/МС комплекс SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra). Показано, что компонентный состав низкомолекулярного метаболома (НМ) макрофитов зависит как от видовой специфики растения, так и от условий местообитания растений (гидрологические особенности, трофность). Растения из пресноводных местообитаний содержат большее число НОС, чем из морских местообитаний. Число мажорных соединений в изученных растениях невелико, и составляло от 4 до 14 соединений. На их долю приходилось: у пресноводной *N. lutea* от 70 до 83% общей концентрации всех соединений, а у морских макрофитов от 82 до 95% суммарной концентрации НОС. Как в пресноводных, так и в морских местообитаниях у макрофитов наиболее значимыми (% по отношению к цельному эфирному маслу) мажорными компонентами являлись карбоновые кислоты: гексадекановая, тетрадекановая, линолевая и линоленовая. Полученные результаты подтвердили, что обилие карбоновых кислот является индикаторным признаком благополучного состояния среды обитания макрофитов. Высокие суммарные концентрации НОС (в том числе ценных с точки зрения хозяйственного использования) в составе НМ растений из северных местообитаний (морских и пресноводных) позволяют рассматривать их как ценный природный возобновляемый ресурс для получения сырья для различного хозяйственного использования.

Ключевые слова: макрофиты, низкомолекулярный метаболом, низкомолекулярные органические соединения, озерные местообитания, морские местообитания, Кандалакшский залив, Белое море.

Для цитирования: Явид Е.Я., Ходонович В.В., Крылова Ю.В., Курашов Е.А., Смагин Р.Е. Сравнительная характеристика низкомолекулярного метаболома макрофитов разнотипных водоемов акватории Кандалакшского залива Белого моря // Химия растительного сырья. 2024. №1. С. 211–224. DOI: 10.14258/jcprm.20240113005.

Введение

Водные растения играют значительную роль в формировании химического состава органических веществ как в пресных, так и морских водных экосистемах, так как в процессе их жизнедеятельности образуется огромное количество метаболитов. Важное значение имеет изучение низкомолекулярных органических соединений (НОС), входящих в состав первичных и вторичных метаболитов водных растений, так как именно к ним относится совокупность веществ, характеризующихся высокой биологической активностью.

* Автор, с которым следует вести переписку.

НОС участвуют в регуляции различных процессов взаимоотношений между водными фотосинтезирующими организмами и другими гидробионтами, в том числе макрофитов с фитопланктоном, среди которых одними из важнейших являются аллелопатические [1, 2]. Помимо этого, многие из данных растительных метаболитов могут служить ценным природным ресурсом для их использования, например, в медицине при комплексной терапии, в качестве антиоксидантных, противомикробных, противовоспалительных и противоопухолевых средств [3–5], а также в сельском хозяйстве (средства защиты, аллелохимики) и других отраслях промышленности (пищевые ароматизаторы, разноплановые добавки) [6, 7].

Остается неисследованным вопрос, как различные типы водоемов (в первую очередь отличающиеся по солености) влияют на уровень продуцирования НОС макрофитами? Можно ли вообще сравнивать метаболические профили морских и пресноводных макрофитов одного региона? Так как литературные данные по этой проблеме отсутствуют, то представляется важным сравнить компонентный состав НОС (в качественном и количественном отношении) низкомолекулярного метаболома (НМ) макрофитов из морских и пресноводных местообитаний одного географического района. В качестве объектов исследования рассматривались макрофиты из северного региона бассейна Белого моря, чтобы анализировать модельные системы, практически неизменные антропогенной деятельностью.

Такие растения из регионов Белого и Баренцева морей, как *Ruppia maritima* L., *Zostera marina* L., *Fucus vesiculosus* L., *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis, а также разнообразные продукты и экстракты из них широко используются в хозяйственных и медицинских целях [8, 9].

Цель работы – проанализировать у макрофитов из пресноводных и морских местообитаний акватории Кандалакшского залива Белого моря: различия в составе и количестве НОС (число веществ и их содержание); различия в мажорных соединениях; наличие общих соединений; различия в классах соединений, а также оценить потенциал изученных растений, как биоресурса ценных НОС.

Экспериментальная часть

В данной статье представлена сравнительная характеристика состава эфирных масел следующих пресноводных и морских макрофитов: *Nuphar lutea* (L.) Sm. (семейство Nymphaeaceae), *Ruppia maritima* L. (семейство Rurpiaceae), *Zostera marina* L. (семейство Zosteraceae), *Fucus vesiculosus* L. (семейство Fucaceae), *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis (семейство Fucaceae), отобранных в июле на пике вегетации на островах Керетского архипелага, Кандалакшского залива Белого моря (рис. 1).

Рассматриваемые растения являются типовыми, структурообразующими для своих мест обитания и произрастают в разнотипных водных объектах, различающихся по солености, происхождению, размеру, циркуляции, температуре, трофности, биологическому разнообразию. Информация о состоянии водной среды в местообитаниях, где отбирались макрофиты, представлена в таблице 1.

Все перечисленные водные объекты не затронуты антропогенной деятельностью и могут рассматриваться как модельные гидроэкосистемы, обеспечивающие «нормальное» функционирование макрофитов.

Перед перегонкой высушенный растительный материал, интегральную пробу, содержащую несколько различных экземпляров растений определенного вида, измельчили в блендере Waring BB-25ES до порошкообразного состояния. Из данной интегральной пробы отбирались навески сухого сырья для паровой гидродистилляции в аппарате Клевенджера [10] массой 10–15 г. Длительность перегонки составляла 6 ч.

Качественный и количественный состав НОС в составе эфирных масел исследовали методом газовой хромато-масс-спектрометрии на приборе SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra в Институте озероведения РАН. Использовали неполярную колонку MTX-1 30 м × 0.25 мм × 0.25 мкм. В качестве газа-носителя служил гелий. Масс-спектры снимали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30–1090 m/z) в программированном режиме температур (35 °С – 3 мин, 2 °С/мин до 60 °С – 3 мин, 2 °С/мин до 80 °С – 3 мин, 4 °С/мин до 120 °С – 3 мин, 5 °С/мин до 150 °С – 3 мин, 15 °С/мин до 240 °С – 10 мин) с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию выявленных НОС проводили с использованием библиотек массспектров «NIST-2014» и «Wiley». Для более точной идентификации применяли линейные индексы удерживания [11], полученные с использованием стандартов алканов C7–C30. Для приведенных в статье идентифицированных соединений факторы соответствия (Match) и обратного соответствия (R.Match) составляли не менее 800–900 (хорошее совпадение), во многих же случаях для наиболее обильных соединений они составляли >900 (отличное совпадение). Количественный анализ выполняли с использованием бензофенона в качестве внутреннего стандарта.

Сходство образцов эфирного масла по качественному составу НОС оценивали с помощью коэффициентов сходства Жаккара (J) [12] и Сьёренсена – Чекановского (Qs) [13, 14], рассчитанные по следующим формулам:

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

$$Qs = \frac{2c}{a+b},$$

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



Рис. 1. Места отбора проб макрофитов в Кандалакшском заливе Белого моря: 1 – озеро Нежданное; 2 – Малое Окуневое озеро; 3 – Большое Окуневое озеро; 4 – пролив Сухая Салма, лагуна; 5 – пролив Сухая Салма; 6 – Бухта Юшково (использованы картографические материалы Яндекс <https://yandex.ru/maps/>)

Таблица 1. Средние значения (медиана) некоторых основных показателей состояния водной среды местообитаний изученных макрофитов в период исследований и координаты точек отбора

Водоем	Озеро Нежданное	Малое Окуневое озеро	Большое Окуневое озеро	Пролив Сухая Салма, лагуна	Пролив Сухая Салма	Бухта Юшково
Вид отобранных растений	<i>Nuphar lutea</i> (L.) Sm.	<i>Nuphar lutea</i> (L.) Sm.	<i>Nuphar lutea</i> (L.) Sm.	<i>Ruppia maritima</i> L.	<i>Zostera marina</i> L., <i>Fucus vesiculosus</i> L. <i>Ascophyllum nodosum</i> (L.) Le Jolis	<i>Fucus vesiculosus</i> L.
T (°C)	19.1	16.5	16.1	18.4	16.4	15.2
pH	7.8	6.8	7.4	8.7	8.5	8.5
TDS (г/л)	0.02	0.02	0.02	25.50	25.34	24.50
ODO (мг/л)	8.9	8.3	9.2	11.5	10.30	10.1
Eh (мВ)	155	183	204	68	146	136
Chl (мкг/л)	10.93	5.75	0.53	0.07	0.06	0.1
NH ₄ ⁺ (мг/л)	0.001	0.002	0.001	0.272	0.216	0.221
Координаты	66.297125, 33.627652	66.288162, 33.664180	66.285632, 33.668970	66.313018, 33.645611	66.311724, 33.646104	66.289721, 33.668227

Примечание: TDS – соленость, ODO – концентрация растворенного кислорода, Chl – концентрация хлорофилла-а, NH₄⁺ – концентрация ионов аммония.

Обсуждение результатов

Различия в количестве и концентрациях НОС. В результате количественного исследования компонентного состава НМ водных растений было обнаружено от 27 до 152 НОС в рассматриваемых макрофитах. Анализ компонентного состава метаболитов НМ исследованных высших водных растений и макроводорослей показал наличие большого количества веществ, принадлежащих к разным классам (группам) химических соединений (табл. 2).

В компонентном составе НМ макрофитов (*N. lutea*) из озер, в целом, было зафиксировано значительно большее число веществ – от 83 до 152 НОС, чем у макрофитов из морских экосистем – от 27 до 43 соединений (табл. 3, рис. 2). Исключением является *R. maritima*, собранная в солонатоводной лагуне, в НМ которой выявлено 144 НОС. Однако данный вид нельзя отнести строго к морским растениям. Макрофит, который может рассматриваться как ценный трофический ресурс для многих организмов (в том числе водоплавающих птиц), является плюризональным, космополитным видом, встречается от пресных до гиперсоленых болотных, озерных и эстуарных незагрязненных вод и имеет один из самых широких диапазонов солеустойчивости (от 0.002 до 390‰) [15]. Такая высокая экологическая пластичность позволяет руппии быть доминирующим видом в различных литоральных местообитаниях побережья Белого моря.

Наибольшие концентрации НОС были зафиксированы в растениях из морских экосистем, при этом там же зафиксированы и наименьшие значения (рис. 2).

Во всех образцах растений преобладающей группой были карбоновые кислоты. На их долю приходилось от 41.63 до 96.87% суммарного содержания НОС в эфирном масле. Особенно богаты жирными кислотами (более 90% по содержанию) были бурые водоросли *F. vesiculosus* и *A. nodosum*. У кубышки желтой на них приходилось от 57 до 68%. Менее всего по содержанию (41.63%) карбоновых кислот было у *R. maritima*. Довольно значимая часть компонентного состава НМ у *N. lutea* приходилась на альдегиды, спирты и кетоны. Также значительная часть соединений у кубышки осталась неидентифицированной (табл. 2).

Показано, что факторы внешней среды могут активно влиять на содержание полисахаридов у фукуса пузырчатого [16]. Наши данные показывают, что комплекс факторов, обуславливающих увеличение трофности местообитания растений (в том числе и *F. vesiculosus*), маркируемой концентрацией хлорофилла-а, влияет и на содержание НОС, в частности, приводит к увеличению суммарного содержания в растениях альдегидов, спиртов, эфиров и кетонов (рис. 3а). Обратная зависимость содержания карбоновых кислот в изученных растениях от концентрации хлорофилла-а в воде водоемов не столь выражена (рис. 3б), т.к. все изученные водоемы относятся к категории чистых фоновых водоемов без антропогенного воздействия, а в таких местообитаниях доля карбоновых кислот высока и снижается при ухудшении условий обитания растений, в том числе в результате антропогенного воздействия [17].

Таблица 2. Сравнительное содержание (% по отношению к цельному эфирному маслу) основных функциональных групп НОС и их суммарная концентрация (С, мкг/г сухой массы растения) в исследованных образцах

Группы НОС	1	2	3	4	5	6	7	8
Спирты	4.49	5.23	6.64	6.78	0.73	0.29	0.28	0.36
Альдегиды	9.26	8.40	4.45	1.65	0.36	0.33	1.56	0.16
Ароматические углеводороды	0.39	0.30	0.58	0.17	0.00	0.03	0.02	0.00
Карбоновые кислоты	68.35	57.26	61.00	41.63	84.79	92.74	94.74	96.87
Полифункциональные соединения	1.09	2.33	0.96	0.30	0.66	0.27	0.63	0.59
Сложные эфиры	0.94	1.30	1.50	1.51	0.00	0.05	0.01	0.05
Простые эфиры	3.57	4.57	1.56	0.67	0.00	0.02	0.07	0.00
Углеводороды	2.67	6.05	0.29	37.64	12.15	5.90	2.11	1.83
Кетоны	4.80	4.52	3.68	2.50	1.31	0.36	0.58	0.14
Бром-, азотсодержащие соединения	0.76	0.10	0.15	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
Фенолы	0.00	0.08	0.03	0.05	0.00	0.00	0.00	0.00
Неидентифицированные соединения	3.67	9.86	19.16	7.10	0.00	0.00	0.00	0.00
С, мкг/г сухой массы растения	1096.73	455.28	1400.11	1662.72	325.44	414.12	2032.68	2617.59

Примечание: 1 – *N. lutea*, оз. Нежданное; 2 – *N. lutea*, оз. Малое Окунево; 3 – *N. lutea*, оз. Большое Окунево; 4 – *R. maritima*, пролив Сухая Салма, лагуна; 5 – *Z. marina*, пролив Сухая Салма; 6 – *F. vesiculosus*, залив Юшково; 7 – *F. vesiculosus*, пролив Сухая Салма; 8 – *A. nodosum*, пролив Сухая Салма. **Полужирным курсивом** выделены 3 наиболее обильные группы НОС в каждом образце.

Таблица 3. Число НОС в составе НМ у макрофитов из пресноводных и морских местообитаний

Вид растения	Местообитания		
	Название	Пресноводные	Морские
<i>N. lutea</i>	оз. Нежданное	94	–
<i>N. lutea</i>	оз. Малое Окуноево	83	–
<i>N. lutea</i>	оз. Большое Окуноево	152	–
<i>R. maritima</i>	пролив Сухая Салма, лагуна	–	144
<i>Z. marina</i>	пролив Сухая Салма	–	35
<i>F. vesiculosus</i>	залив Юшково	–	37
<i>F. vesiculosus</i>	пролив Сухая Салма	–	43
<i>A. nodosum</i>	пролив Сухая Салма	–	27

Рис. 2. Сравнение числа НОС и их концентраций у макрофитов в исследованных местообитаниях: 1 – *N. lutea*, оз. Нежданное; 2 – *N. lutea*, оз. Малое Окуноево; 3 – *N. lutea*, оз. Большое Окуноево; 4 – *R. maritima*, пролив Сухая Салма, лагуна; 5 – *Z. marina*, пролив Сухая Салма; 6 – *F. vesiculosus*, залив Юшково; 7 – *F. vesiculosus*, пролив Сухая Салма; 8 – *A. nodosum*, пролив Сухая Салма

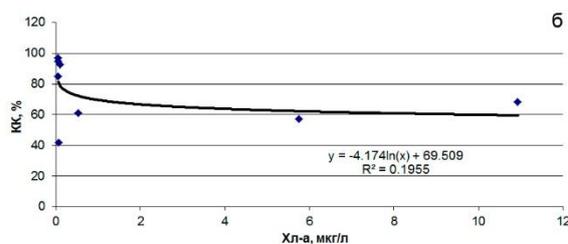
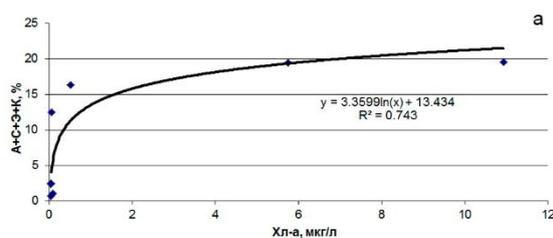
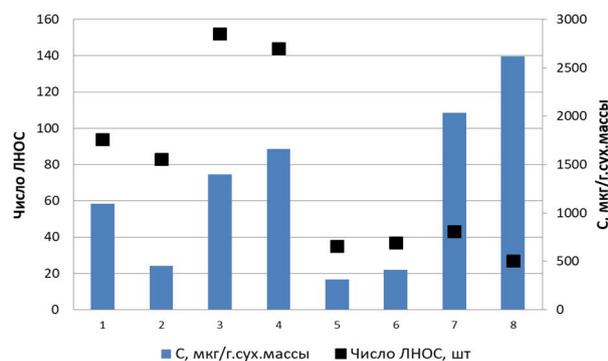


Рис. 3. Зависимость суммарного содержания альдегидов, спиртов, эфиров и кетонов (а) и карбоновых кислот (б) от концентрации хлорофилла-а в исследованных водоемах

Различия в мажорных соединениях. Число мажорных соединений (концентрация более 1% от суммарного содержания НОС) у изученных растений варьировало от 4 до 14 соединений (табл. 4). При этом данные мажорные вещества являлись основой метаболома растений и на их долю приходилось: у пресноводной *N. lutea* от 70% до 83% общей концентрации всех соединений, а у морских макрофитов от 82 до 95% суммарной концентрации НОС (табл. 4). В пересчете концентраций на сухой вес растения (мкг/г сухой массы растения) содержание мажорных соединений составляло от 311.06 до 2491.55 мкг/г сухой массы растения.

Пресноводные местообитания. На рисунке 4 представлены семь наиболее значимых (% по отношению к цельному эфирному маслу) мажорных компонентов метаболома исследованных образцов кубышки желтой из пресноводных местообитаний. На первом месте находилась гексадекановая кислота с обилием около 38–45%. Второе и третье место с небольшой разницей занимали также карбоновые кислоты: линоленовая и линолевая, с концентрациями около 7%. Четвертое место в двух пробах приходилось на тетрадекановую кислоту (около 4%).

Таким образом, первые три места (иногда четыре) занимают вещества, относящиеся к классу жирных кислот. Как уже известно, карбоновые кислоты играют значительную роль в водных экосистемах прежде всего, как активные аллелохемики [17–19], подавляя развитие планктонных водорослей и цианобактерий. Литературные данные показывают, что в биотопах с меньшей антропогенной нагрузкой в растениях содержится больше карбоновых кислот [17]. При этом, в биотопах с отсутствием или небольшой антропогенной нагрузкой карбоновые кислоты обязательно входили в состав трех наиболее обильных мажорных НОС. В биотопах с сильным влиянием антропогенного фактора в составе метаболома *Potamogeton perfoliatus* L. выявлены только тетрадекановая и гексадекановая кислоты, причем они не входили в состав наиболее обильных НОС [17, 19]. У *Persicaria amphibia* (L.) Delarbre (горец земноводный), произрастающего в озерных

биотопах с благоприятными условиями, первая тройка мажорных компонентов была представлена аналогичными карбоновыми кислотами, на долю которых приходилось 50–60% цельного эфирного масла [20]. Данные факты свидетельствуют о том, что *N. lutea* в исследованных нами местообитаниях произрастала в благоприятных экологических условиях.

Более 3% от общего числа НОС у кубышки желтой приходилось на дитерпеновый спирт фитол (рис. 4). Фитол содержится в значительном количестве как в листовых пластинках, так и в черешках кубышки. Он обладает высокой биологической активностью, в том числе выраженной антибактериальной активностью [21].

Также у кубышки желтой значительные концентрации были зафиксированы для альдегида гексадеканала и углеводорода тетракозана. У водных растений функциональная роль гексадеканала, а также других альдегидов, изучена слабо. Однако предполагается, что они выполняют разнообразные экологические и биологические функции, из которых наиболее важны регуляторная, сигнальная, защитная, отпугивающая и привлекающая [22].

Таблица 4. Мажорные соединения и их общая доля (С, %) в суммарном содержании НОС у изученных макрофитов

Соединения / ЛИУ	1	2	3	4	5	6	7	8
Альдегиды								
Гексаналь / 806	+	+	–	–	–	–	–	–
(2E,6Z)-Нона-2,6-диеналь / 1124	–	+	–	–	–	–	–	–
Пентадеканаль / 1739	–	–	+	–	–	–	–	–
Гексадеканаль / 1835	+	+	–	–	–	–	–	–
Спирты								
Изофитол / 1954	–	–	+	–	–	–	–	–
Фитол / 2124	+	+	+	+	–	–	–	–
Карбоновые кислоты								
Тетрадекановая кислота / 1774	+	+	+	+	+	+	+	+
Пентадекановая кислота / 1868	+	+	–	–	–	–	–	–
Гексадекановая кислота / 1965	+	+	+	+	+	+	+	+
9-гексадеценная кислота / 1948	–	–	–	+	+	–	+	+
Олеиновая кислота / 2141	–	–	–	–	–	+	+	–
Линоленовая кислота / 2175	+	+	+	+	+	–	–	–
Линолевая кислота / 2145	+	+	+	+	+	–	+	+
Арахидоновая кислота / 2310	–	–	–	–	–	–	+	+
Полифункциональные соединения								
2-Метокси-4-винилфенол / 1300	–	+	–	–	–	–	–	–
Эфиры								
2-Пентилфуран / 988	+	+	–	–	–	–	–	–
2-[(E)-пент-2-енил]фуран / 1002	+	+	–	–	–	–	–	–
Углеводороды								
Гептан / 700	+	–	–	–	+	–	+	–
Пентан-2-илциклопропан / 760	–	–	–	–	–	+	–	–
Пентадекан / 1500	–	–	–	–	+	–	–	–
Гептадекан / 1700	–	–	–	+	–	–	–	–
Октадекан / 1800	–	–	–	–	+	–	–	–
Нонадекан / 1900	–	–	–	+	+	–	–	–
Эйкозан / 2000	–	–	–	+	–	–	–	–
Генейкозан / 2100	–	–	–	+	–	–	–	–
Докозан / 2200	–	–	–	+	–	–	–	–
Трикозан / 2300	–	–	–	–	+	–	–	–
Тетракозан / 2400	–	+	–	+	–	–	–	–
Кетоны								
6,10,14-Триметилпентадекан-2-он / 1830	+	+	+	+	–	–	–	–
ВСЕГО	12	14	8	13	10	4	7	5
С, %	82.91	79.03	70.17	81.90	95.58	94.79	94.49	95.19

Примечание: 1 – *N. lutea*, оз. Нежданное; 2 – *N. lutea*, оз. Малое Окунеево; 3 – *N. lutea*, оз. Большое Окунеево; 4 – *R. maritima*, пролив Сухая Салма, лагуна; 5 – *Z. marina*, пролив Сухая Салма; 6 – *F. vesiculosus*, залив Юшково; 7 – *F. vesiculosus*, пролив Сухая Салма; 8 – *A. nodosum*, пролив Сухая Салма; «+» - соединение является мажорным, «–» - соединение или отсутствует, или не является мажорным; ЛИУ – линейные индексы удерживания.

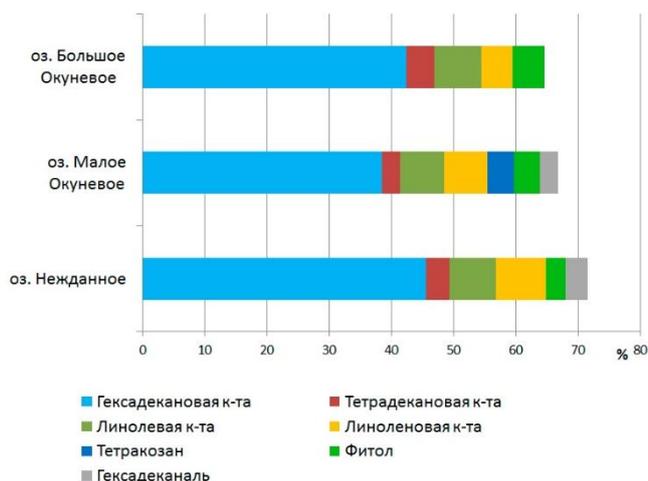


Рис. 4. Сравнительное содержание (%) семи мажорных НОС у *N. lutea* в пресноводных местообитаниях

Важное место у кубышки (около 2% из оз. Нежданное, Малое Окунее и 0.96% из оз. Большое Окунее) занимал 2-пентилфуран. Достаточно высокие концентрации данного вещества у кубышки обеспечивают ее хорошую защищенность против микробных атак [23]. В большинстве работ, в которых 2-пентилфуран был выявлен в составе НОС растений, сообщается о его невысоких концентрациях (от следовых количеств до десятых долей). В редких случаях его содержание превышает 1%, например, как у видов рода *Stachys* [24]. У водных растений 2-пентилфуран был выявлен у зеленой водоросли *Capsosiphon fulvescens* Setchell and Gardner [18]. Возможно также, что функции 2-пентилфурана связаны с обеспечением механизмов роста растения [25].

Таким образом, компонентный состав НМ у кубышки, содержащий большое количество разнообразных НОС, из обследованных пресноводных местообитаний, по всей видимости, свидетельствует о том, что растения произрастали в благоприятной для них среде.

Морские местообитания. В таблице 5 представлены одиннадцать наиболее значимых (% по отношению к цельному эфирному маслу) мажорных компонентов метаболома исследованных образцов макрофитов из морских мест обитания. Здесь, в отличие от пресноводных растений, нет однозначного тренда в доминировании конкретных соединений во всех растениях. В то же время в трех случаях из пяти первые три места по значимости занимали карбоновые кислоты.

Первое место всегда занимали жирные кислоты: гексадекановая кислота у *R. maritima* и *Z. marina* в проливе Сухая Салма (19 и 45% соответственно); тетрадекановая кислота у *F. vesiculosus* в заливе Юшково и проливе Сухая Салма (69 и 45% соответственно); линолевая кислота (43%) у *A. nodosum* в проливе Сухая Салма. Второе место в четырех случаях из пяти также занимали жирные кислоты (табл. 5). В работе [26] было показано, что гексадекановая кислота также была наиболее обильным компонентом среди жирных кислот у зеленой водоросли *Ulva lactuca* L. и бурой водоросли *Sargassum pallidum* (Turner) C. Agardh (31 и 22.4% соответственно), а также находилась среди наиболее обильных свободных жирных кислот у красной водоросли *Ahnfeltia tobuchiensis* (Kanno et Matsubara) Makijenko (19.53%).

Таблица 5. Сравнительное содержание наиболее обильных мажорных НОС морских макрофитов, %

Соединения	4	5	6	7	8
Гексадекановая кислота	18.94(1)	45.21(1)	16.87(2)	26.82(2)	20.80(3)
Тетрадекановая кислота	4.13	1.17	69.36(1)	44.54(1)	27.46(2)
Линолевая кислота	5.35	17.21(2)	0.65	4.88	43.35(1)
Линоленовая кислота	3.86	15.28(3)	–	–	–
Олеиновая кислота	–	–	3.84	11.80(3)	0.31
9-гексадеценная (пальмитолеиновая) кислота	7.52	5.32	0.66	1.56	1.85
Арахидоновая кислота	–	–	–	3.50	1.72
Пентадекан	–	3.57	0.29	0.48	0.41
Генейкозан	17.75(2)	0.40	–	–	–
Тетракозан	9.54(3)	–	–	–	–
Пентан-2-илциклопропан	–	–	4.72(3)	0.00	0.00

Примечание: 4 – *R. maritima*, пролив Сухая Салма, лагуна; 5 – *Z. marina*, пролив Сухая Салма; 6 – *F. vesiculosus*, залив Юшково; 7 – *F. vesiculosus*, пролив Сухая Салма; 8 – *A. nodosum*, пролив Сухая Салма; в скобках отмечены первые 3 места по значимости среди мажорных компонентов.

Следует особенно отметить наличие в *F. vesiculosus* (пролив Сухая Салма) и *A. nodosum* (пролив Сухая Салма) мажорного соединения арахидоновая кислота ((5Z,8Z,11Z,14Z)-5,8,11,14-Эйкозатетраеновая кислота). Это омега-6-ненасыщенная жирная кислота, которая в эфирных маслах пресноводных макрофитов отсутствует. Она была обнаружена в красной водоросли рода *Gracilaria* [27] и в штамме микроводоросли *Lobosphaera (Parietochloris) sp.* [28]. Является биологически активным соединением и используется как эффективная добавка к средствам химической защиты растений от сельскохозяйственных вредителей и сорных растений [29]. Кроме этого, арахидоновая кислота входит в комплекс полиненасыщенных жирных кислот (ПНЖК), очень полезных для здоровья человека [30].

Выявленные нами мажорные жирные кислоты входили в состав мажорных жирных кислот и у других морских макроводорослей и трав (*Palmaria palmata*, *Alaria esculenta* и *Saccharina latissima*, *Gelidium robustum*, *Gracilaria sp.*, *Eisenia arborea*, *Macrocystis pyrifera*, *Ulva lactuca*, *Phyllospadix torreyi*) [31].

Таким образом, макрофиты из морских местообитаний, как и из пресноводных, также характеризовались преобладанием карбоновых кислот в составе НМ, что может свидетельствовать о том, что растения произрастали в благоприятной для них среде.

Общие соединения. Общими для всех восьми образцов явились шесть соединений, а именно: тетрадекановая кислота (миристиновая); гексадекановая кислота (пальмитиновая); линолевая кислота; 6,10,14-триметилпентадекан-2-он; фитол; гексаналь. Среди них было только два общих мажорных компонента (концентрация во всех образцах была свыше 1%) – гексадекановая и тетрадекановая кислоты.

Оценка сходства метаболических профилей исследованных растений. Был проведен сравнительный анализ качественного состава НОС метаболома изученных видов пресноводных и морских растений. Основным интересом заключался в том, что сравнивались между собой как высшие водные растения с разной толерантностью к солености (*N. lutea*, *R. maritima*, *Z. marina*), так и макроводоросли (*F. vesiculosus*, *A. nodosum*). При исследовании сходства проб были использованы индекс сходства Жаккара (J) и индекс общности Сьёренсена-Чекановски (Ks) (табл. 6).

На основе рассчитанных коэффициентов сходства можно говорить о том, что степень сходства НОС НМ растений сильно варьировала (от 5.3 (10.1) до 56.9% (72.5%) по J и Ks соответственно), что говорит о высокой изменчивости компонентного состава НМ макрофитов в разных местообитаниях.

Наибольшее сходство компонентного состава метаболитов наблюдалось у следующих образцов: проба 6 (*F. vesiculosus*, залив Юшково) и проба 7 (*F. vesiculosus*, пролив Сухая Салма) (55.9%/71.8%); проба 5 (*Z. marina*, пролив Сухая Салма) и проба 7 (*F. vesiculosus*, пролив Сухая Салма) (44.4%/61.5%); проба 5 (*Z. marina*, пролив Сухая Салма) и проба 6 (*F. vesiculosus*, залив Юшково) (44.0%/61.1%).

Данный результат в отношении одного вида *F. vesiculosus* был ожидаем и говорит о том, что растения продуцируют специфические НОС в зависимости от вида. При этом качественный состав НОС может варьировать в зависимости от частных условий обитания. В данном случае местообитания (пролив Сухая Салма и бухта Юшково) располагались относительно близко и имели близкие экологические условия, поэтому сходство образцов из этих местообитаний было довольно высоко и составило 55.9%/71.8%. Интересным фактом послужило сходство метаболома высшего водного галофита *Z. marina* с двумя образцами *F. vesiculosus*. Растения произрастали в одной экосистеме (пролив Сухая Салма) или в схожих (пролив Сухая Салма и бухта Юшково). Несмотря на принадлежность к разным систематическим отделам (цветковые и охрофитовые водоросли соответственно), растения синтезировали похожие метаболиты. Так, можно говорить о том, что схожие экологические условия местообитания имеют значительную роль в формировании НОС метаболома макрофитов.

Таблица 6. Коэффициенты сходства (%) исследованных образцов по индексам сходства Жаккара (J) и Сьёренсена-Чекановски (Ks)

J/Ks	1	2	3	4	5	6	7	8
1	–	31.1/47.5	14.9/26.0	15.4/26.7	14.1/24.8	12.9/22.9	13.2/23.4	13.1/23.1
2	31.1/47.5	–	16.3/28.1	13.1/23.1	16.8/28.8	14.3/25.0	29.9/46.0	13.4/23.6
3	14.9/26.0	16.3/28.1	–	19.4/32.5	6.9/12.8	8.0/14.8	7.7/14.3	5.3/10.1
4	15.4/26.7	13.1/23.1	19.4/32.5	–	9.7/17.7	9.0/16.6	9.3/17.1	6.5/12.3
5	14.1/24.8	16.8/28.8	6.9/12.8	9.7/17.7	–	44.0/61.1	44.4/61.5	40.9/58.1
6	12.9/22.9	14.3/25.0	8.0/14.8	9.0/16.6	44.0/61.1	–	56.9/72.5	36.2/53.1
7	13.2/23.4	29.9/46.0	7.7/14.3	9.3/17.1	44.4/61.5	56.9/72.5	–	40.0/57.1
8	13.1/23.1	13.4/23.6	5.3/10.1	6.5/12.3	40.9/58.1	36.2/53.1	40.0/57.1	–

Примечание: 1 – *N. lutea*, оз. Нежданное; 2 – *N. lutea*, оз. Малое Окуневое; 3 – *N. lutea*, оз. Большое Окуневое; 4 – *R. maritima*, пролив Сухая Салма, лагуна; 5 – *Z. marina*, пролив Сухая Салма; 6 – *F. vesiculosus*, залив Юшково; 7 – *F. vesiculosus*, пролив Сухая Салма; 8 – *A. nodosum*, пролив Сухая Салма.

Примечательным является невысокое сходство образцов *N. lutea* из трех различных озер, что говорит о значительной подвижности НМ этого вида, существенно изменяющегося в зависимости от условий произрастания кубышки желтой. Факт сильных различий в составе НОС кубышки уже фиксировался ранее при сравнении образцов этого вида, отобранных в устье р. Волхов, в оз. Суури (Карельский перешеек) и р. Ильд (Ярославская обл.), когда коэффициенты сходства Жаккара и Сьёренсена-Чекановски составили 0.302–0.444 и 0.464–0.615 соответственно [32].

Более разнообразным относительно функциональных групп являлся НМ кубышки желтой из озер, нежели макрофитов из морских экосистем. Так, в морских экосистемах высокую долю в составе НМ имели только карбоновые кислоты и отчасти углеводороды, на остальные функциональные группы приходилось менее 1%. Эфирные же масла кубышки желтой из трех озер, помимо карбоновых кислот, имели более 1% содержания спиртов, альдегидов, эфиров и кетонов.

Рассматривая полученные данные, нельзя сказать, что доля этих соединений высокая, однако они явно продуцируются для аллелопатических или защитных взаимодействий с другими гидробионтами. Данное предположение подтверждается тем, что содержание спиртов, альдегидов, эфиров и кетонов увеличивалось при увеличении трофности обследованных местообитаний.

Причиной обнаружения различного количества веществ в образцах послужило такое свойство как вариабельность синтеза НОС в зависимости от условий обитания (физико-химические характеристики водной среды и гидробиологическое окружение), а также в зависимости от вида макрофита.

Как и для наземных, для водных растений характерна тенденция уменьшения количества и снижения качества эфирного масла при резком увеличении антропогенного воздействия и значительном ухудшении условий произрастания [20]. Также показано, что при произрастании растения в благоприятных стабильных условиях количество и концентрация НОС высоки [17]. Нами были рассмотрены образцы из ненарушенных местообитаний, где антропогенное воздействие отсутствует или минимально, поэтому этот фактор не может быть причиной каких-либо изменений состава НОС у исследованных макрофитов. Общая тенденция заключалась в наличии большего числа соединений в растениях из озерных местообитаний, чем из морских. Данный тренд можно объяснить тем, что в замкнутых слабопроточных пресноводных озерах, где плотность распределения гидробионтов высокая, происходит активная конкуренция за ресурсы. Также возможно, что у эволюционно более продвинутых высших растений, к которым относится кубышка желтая, пресноводный обитатель, в процессе эволюции развились более сложные адаптивные механизмы, поддерживаемые более сложными метаболическими процессами и синтезом соответствующих метаболитов, чем у проще организованных морских водорослей. Это предположение поддерживается тем фактом, что у *R. maritima* (однодольное цветковое растение), произраставшей в морской лагуне пролива Сухая Салма, количество соединений было максимальным – 168 НОС. По-видимому, это может быть связано с тем, что руппия также является высшим покрытосеменным растением, как и кубышка, а также тем, что она произрастала в условиях, стимулирующих синтез большого числа метаболитов. Согласно [15], этот вид не является морским растением, и его можно охарактеризовать как солеустойчивое пресноводное растение. Обладая широкой экологической валентностью, данный вид, соответственно, имеет и высокий потенциал в синтезе множества метаболитов, которые обеспечивают высокую приспособляемость вида в широком диапазоне факторов среды.

Интересно, что наибольшие значения содержания карбоновых кислот были зафиксированы в морских местообитаниях (от 85 до 97%), что может говорить о том, что это либо специфика морских видов растений, либо у морских макрофитов это также является признаком обитания в благоприятной среде. При этом синтез большого количества свободных карбоновых кислот способствует, в свою очередь, формированию благоприятной среды обитания растений, например, подавляя развитие фитопланктона, прежде всего цианобактерий [17]. Жирные кислоты (преобладающие НОС у изученных растений) – вещества, способные ингибировать рост растений, водорослей. Доказано, что ведущую роль в сдерживании роста цианобактерий у *Myriophyllum spicatum* L. играют именно продуцируемые свободные жирные кислоты [2]. Обилие карбоновых кислот в составе НМ макрофитов является индикаторным признаком благополучного состояния среды обитания [17].

Неоспоримым фактом является то, что за последние десятилетия опасное цианобактериальное «цветение» стало представлять собой одну из наиболее серьезных опасностей как для самих водных экосистем, так и для здоровья человека, использующего их для питьевого водоснабжения, сельского хозяйства и про-

мышленности, для отдыха и развития аквакультуры [33]. При этом выявлено, что присутствующий в морских макрофитах комплекс жирных кислот, содержащий миристиновую, гексадекановую, олеиновую, линоленовую, арахидоновую и эйкозапентаеновую кислоты, демонстрирует значительный альгицидный эффект [33]. Как показало и наше исследование, водные макрофиты (и пресноводные и морские) содержат значительные количества карбоновых кислот-аллелохимиков, и их можно рассматривать как высокопродуктивный ресурс для создания альгицидов нового поколения, основанных на метаболитах-аллелохимиках водных макрофитов. Подобные альгициды могут действовать эффективно против цианобактерий и не оказывать вредного воздействия на другие компоненты водных экосистем [34].

Следует отметить, что для ряда образцов, прежде всего *A. nodosum*, *F. vesiculosus*, *R. maritima* из морских местообитаний, суммарное содержание НОС было весьма значительным (1663–2617 мкг/г сух. массы). Также и для кубышки желтой обнаруженные суммарные концентрации НОС в северных озерах (455–1400 мкг/г сух. массы) были существенно выше, чем у кубышки в водоемах более южных регионов (устье р. Волхов, Ладожское озеро; озеро Суури, Карельский перешеек; река Ильд, Ярославская обл.), где суммарное содержание НОС составляло 84–228 мкг/г сух. массы [32]. Такая значительная продуктивность водных макрофитов из северных водоемов позволяет рассматривать их как весьма ценный растительный ресурс, с учетом того, что значительную часть их НМ составляют свободные жирные кислоты. Даже наименьшие из обнаруженных суммарных концентраций НОС (315.41 мкг/г сух. массы) у *Z. marina* и *F. vesiculosus* следует признать достаточно высокими. На возможность использования макрофитов в качестве ресурса для получения природных жирных кислот для разнопланового использования указывается также в работе [35].

Заключение

В ходе сравнительного исследования эфирных масел *N. lutea*, *R. maritima*, *Z. marina*, *F. vesiculosus*, *A. nodosum* было обнаружено, что компонентный состав НМ макрофитов зависит как от видовой специфики растения, так и от условий местообитания растений (гидрологические особенности, трофность). При этом *N. lutea* из пресноводных местообитаний содержала большее число НОС, чем растения из морских местообитаний. Общими для всех исследованных образцов были шесть соединений, три из которых являются представителями карбоновых кислот. Все общие соединения являлись также и мажорными, хотя бы в одном из исследованных образцов.

Число мажорных соединений в изученных растениях невелико и составляло от четырех до 14 соединений. На их долю приходилось: у пресноводной *N. lutea* от 70 до 83% общей концентрации всех соединений, а у морских макрофитов – от 82 до 95% суммарной концентрации НОС. Как в пресноводных, так и в морских местообитаниях у макрофитов наиболее значимыми (% по отношению к цельному эфирному маслу) мажорными компонентами являлись карбоновые кислоты, а именно: гексадекановая, тетрадекановая, линолевая и линоленовая кислоты. Наибольшим разнообразием функциональных групп отличалась кубышка желтая из пресноводных мест обитания. Растения из морских экосистем характеризовались повышенным содержанием карбоновых кислот и углеводов, из пресноводных – карбоновых кислот, альдегидов и спиртов.

Полученные данные показали, что комплекс факторов, обуславливающих увеличение трофности местообитания растений, влияет и на содержание НОС, в частности, приводит к увеличению суммарного содержания в растениях альдегидов, спиртов, эфиров и кетонов. Обратная зависимость содержания карбоновых кислот в изученных растениях от трофности местообитаний не выражена, поскольку все изученные местообитания могут быть отнесены к категории чистых, фоновых без антропогенного воздействия.

Сравнительный анализ качественного состава НОС НМ изученных видов пресноводных и морских растений с помощью коэффициентов сходства Жаккара и Сьёренсена – Чекановского показал, что качественный компонентный состав НОС НМ макрофитов в значительной степени видоспецифичен. При этом большим сходством обладают метаболические профили растений, произрастающих в сходных биотопах.

Высокие суммарные концентрации НОС (в том числе ценных с точки зрения хозяйственного использования) в составе НМ растений из северных местообитаний (морских и пресноводных) позволяют рассматривать их как ценный природный возобновляемый ресурс для получения сырья для различного хозяйственного использования.

Таким образом, полученные данные указывают на необходимость проведения более детальных и масштабных исследований в области метабономики макрофитов из северных водоемов.

Финансирование

Исследование поддержано грантом Российского научного фонда №22-24-00658, <https://rscf.ru/project/22-24-00658>.

Конфликт интересов

Авторы данной работы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Открытый доступ

Эта статья распространяется на условиях международной лицензии Creative Commons Attribution 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>), которая разрешает неограниченное использование, распространение и воспроизведение на любом носителе при условии, что вы дадите соответствующие ссылки на автора(ов) и источник и предоставите ссылку на Лицензию Creative Commons и укажете, были ли внесены изменения.

Список литературы

1. Fink P. Ecological functions of volatile organic compounds in aquatic systems // Marine and Freshwater Behaviour and Physiology. 2007. Vol. 40, no. 3. Pp. 155–168. DOI: 10.1080/10236240701602218.
2. Nezbrzytska I., Usenko O., Konovets I., Leontieva T., Abramiuk I., Goncharova M., Bilous O. Potential Use of Aquatic Vascular Plants to Control Cyanobacterial Blooms: A Review // Water. 2022. Vol. 14. Article 1727. DOI: 10.3390/w14111727.
3. Cowan M.M. Plant Products as Antimicrobial Agents // Clinical Microbiology Reviews. 1999. Vol. 12, no. 4. Pp. 564–582. DOI: 10.1128/cmr.12.4.564.
4. Asakawa Y., Kenmoku H. Dietary Diterpenoids // Handbook of Dietary Phytochemicals. Springer, 2021. Pp. 1–195. DOI: 10.1007/978-981-13-1745-3_18-1.
5. Krylova J., Kurashov E. Potential applications of the low-molecular-weight metabolome of *Synechocystis aquatilis* Sauvageau, 1892 (Cyanophyceae: Merismopediaceae) // Algae Biotechnology: Integrated Algal Engineering for Bioenergy, Bioremediation, and Biomedical Applications. Elsevier, 2022. Pp. 347–376. DOI: 10.1016/B978-0-323-90476-6.00021-2.
6. Спецификации и стандарты на пищевые продукты, пищевые добавки и пр. в соответствии с Законом о пищевой санитарии (выдержка) 2010 года. JETRO, 2011. 189 с.
7. Śliwińska-Wilczewska S., Wiśniewska K., Konarzewska Z., Cieszyńska A., Felpeto A.B., Lewandowska A.U., Latała A. The current state of knowledge on taxonomy, modulating factors, ecological roles, and mode of action of phytoplankton allelochemicals // Science of the Total Environment. 2021. Vol. 773. Article 145681. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145681.
8. Варзугина М.А., Макаrchук Р.Н., Яворский А.С., Николаенко О.А., Куранова Л.К. Фукусовые водоросли арктического региона – характеристика, направления использования // Известия высших учебных заведений. Арктический регион. 2015. №1. С. 48–53.
9. Priyanka K.R., Rajaram R. Sivakumar S.R. A critical review on pharmacological properties of marine macroalgae // Biomass Conversion and Biorefinery. 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-03134-4.
10. ГОСТ 24027.2-80. Сырье лекарственное растительное. Методы определения влажности, содержания золы, экстрактивных и дубильных веществ, эфирного масла. М., 1999. 10 с.
11. Ткачев А.В. Исследование летучих веществ растений. Новосибирск», 2008. 969 с.
12. Jaccard P. Distribution of the flore alpine dans le Bassin des Dranses et dans quelques regions voisines // Bull. Soc. Vaudoise Sci. Natur. 1901. Vol. 37, no. 140. Pp. 241–272.
13. Czekanowski J. Coefficient of racial likeness and durchschnittliche Differenz // Anthropol. Anz. 1922. Vol. 9. Pp. 227–249.
14. Sorensen 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 com – mons // Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Biologiske Skrifter. 1948. Vol. 5. Pp. 1–34.
15. Kantrud H.A. Classification and Distribution – Wigeongrass (*Ruppia maritima* L.): A literature review. U.S. Fish and Wildlife Service, 1991. 58 p.
16. Облучинская Е.Д. Влияние факторов внешней среды на содержание полисахаридов фукуса пузырчатого *Fucus vesiculosus* L. // Химия растительного сырья. 2011. №3. С. 47–51.
17. Курашов Е.А., Крылова Ю.В., Егорова А.А., Хамитов А.С., Ходонович В.В., Явид Е.Я. Перспективы использования низкомолекулярного метаболома водных макрофитов для индикации экологического состояния водных экосистем // Вода: химия и экология. 2018. №1-3(114). С. 68–79.
18. Sun S.-M., Chung G.-H., Shin T.-S. Volatile compounds of the green alga, *Capsosiphon fulvescens* // Journal of Applied Phycology. 2011. Vol. 24, no. 5. Pp. 1003–1013. DOI: 10.1007/s10811-011-9724-x.
19. Курашов Е.А., Федорова Е.В., Крылова Ю.В. Использование метода QSAR для выявления наиболее перспективных аллелохимиков в отношении цианобактерий // Российский журнал прикладной экологии. 2018. №4. С. 56–61.
20. Крылова Ю.В., Курашов Е.А., Русанов А.Г. Сравнительный анализ компонентного состава низкомолекулярного метаболома горца земноводного (*Persicaria amphibia* (L.) Delarbre) из разнотипных местообитаний в Ладожском озере // Труды Карельского научного центра РАН. 2020. №4. С. 95–114.

21. Inoue Y., Hada T., Shiraishi A., Hirose K., Hamashima H., Kobayashi S. Biphasic effects of geranylgeraniol, terpenone, and phytol on the growth of *Staphylococcus aureus* // *Antimicrob. Agent. Chemother.* 2005. Vol. 49. Pp. 1770–1774. DOI: 10.1128/aac.49.5.1770-1774.2005
22. Hu H., Hong Y. Algal-bloom control by allelopathy of aquatic macrophytes – A review // *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China.* 2008. Vol. 2, no. 4. Pp. 421–438. DOI: 10.1007/s11783-008-0070-4.
23. Forlani G., Occhipinti A., Bossi S., Bertea C.M., Varese C., Maffei M.E. Magnaporthe oryzae cell wall hydrolysate induces ROS and fungistatic VOCs in rice cell cultures // *J. Plant Physiol.* 2011. Vol. 168, no. 17. Pp. 2041–2047. DOI: 10.1016/j.jplph.2011.06.014.
24. Conforti F., Menichini F., Formisano C., Rigano D., Senatore F., Arnold N.A., Piozzi F. Comparative chemical composition, free radical-scavenging and cytotoxic properties of essential oils of six *Stachys* species from different regions of the Mediterranean Area // *Food Chemistry.* 2009. Vol. 116, no. 4. Pp. 898–905. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.03.04.
25. Zou C., Li Z., Yu D. *Bacillus megaterium* strain XTBG34 promotes plant growth by producing 2-pentylfuran // *The Journal of Microbiology.* 2010. Vol. 48, no. 4. Pp. 460–466. DOI: 10.1007/s12275-010-0068-z.
26. Fomenko S.E., Kushnerova N.F., Sprygin V.G., Drugova E.S., Lesnikova L.N., Merzlyakov V.Y., Momot T.V. Lipid Composition, Content of Polyphenols, and Antiradical Activity in Some Representatives of Marine Algae // *Russian Journal of Plant Physiology.* 2019. Vol. 66, no. 6. Pp. 942–949. DOI: 10.1134/s1021443719050054.
27. Патент №2620164 (РФ). Способ получения арахидоновой кислоты из морской красной водоросли рода *Gracilaria* / Р.М. Султанов, Е.В. Ермоленко, Н.А. Латышев, С.П. Касьянов. – 2017.
28. Патент №2737139 (РФ). Штамм микроводоросли *Lobosphaera (Parietochloris) sp.* – продуцент арахидоновой кислоты / Е.С. Лобакова, К.А. Шибзухова, О.Б. Чивкунова, К.А. Чеканов, А.А. Лукьянов, А.Е. Соловченко. – 2020.
29. Патент №2092049 (РФ). Композиция для химической защиты растений / А.И. Кульнев, В.И. Оверчук. – 1997.
30. FAO Food and Nutrition. Fats and fatty acids in human nutrition – report of an expert consultation. Rome, 2010. Vol. 91. 180 p.
31. Serviere-Zaragoza E., Hurtado M. A., Manzano-Sarabia M., Mazariegos-Villarreal A., Reza M., Arjona O., Palacios E. Seasonal and interannual variation of fatty acids in macrophytes from the Pacific coast of Baja California Peninsula (Mexico) // *Journal of Applied Phycology.* 2014. Vol. 27, no. 3. Pp. 1297–1306. DOI: 10.1007/s10811-014-0415-2.
32. 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 hydroecosystems // *Contemporary Problems of Ecology.* 2014. Vol. 7, no. 4. Pp. 433–448. DOI: 10.1134/S1995425514040064.
33. Zerrifi S.E.A., Mugani R., Redouane E.M., El Khalloufi F., Campos A., Vasconcelos V., Oudra B. Harmful Cyanobacterial Blooms (HCBs): innovative green bioremediation process based on anti-cyanobacteria bioactive natural products // *Archives of Microbiology.* 2021. Vol. 203. Pp. 31–44. DOI: 10.1007/s00203-020-02015-6.
34. Kurashov E., Krylova J., Protopopova E. The Use of Allelochemicals of Aquatic Macrophytes to Suppress the Development of Cyanobacterial “Blooms” // *Plankton Communities.* IntechOpen, London, 2021. DOI: 10.5772/intechopen.95609.
35. Kumar G., Sharma J., Goswami R.K., Shrivastav A.K., Tocher D.R., Kumar N., Chakrabarti R. Freshwater Macrophytes: A Potential Source of Minerals and Fatty Acids for Fish, Poultry, and Livestock // *Front Nutr.* 2022. Vol. 9. Article 869425. DOI: 10.3389/fnut.2022.869425.

Поступила в редакцию 29 мая 2023 г.

После переработки 13 сентября 2023 г.

Принята к публикации 19 сентября 2023 г.

Yavid E.Ya.¹, Khodonovich V.V.^{1,2}, Krylova Yu.V.^{1,3}, Kurashov E.A.^{1,3*}, Smagin R.E.⁴ COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF THE LOW MOLECULAR WEIGHT METABOLOME OF MACROPHYTES IN DIFFERENT WATER BODIES IN THE WATER AREA OF THE KANDALAKSHA BAY OF THE WHITE SEA

¹ Institute of Lake Science of the Russian Academy of Sciences, a separate division of the St. Petersburg Federal Research Center of the Russian Academy of Sciences, Sevastyanova st., 9, St. Petersburg, 196105, Russia, e-mail: evgeny_kurashov@mail.ru

² Saint Petersburg branch of "VNIRO" – "GosNIORKH" named after L.S. Berg, nab. Makarova, 26, St. Petersburg, 199053, Russia

³ Institute of Biology of Inland Waters of the Russian Academy of Sciences named after I.D. Papanin, Borok, 109, 152742, Russia

⁴ St. Petersburg State University, Universitetskaya nab., 7/9, St. Petersburg, 199034, Russia

The Kandalaksha Bay of the White Sea underwent a first-of-its-kind comparative examination of the composition of essential oils of structure-forming macrophytes growing in freshwater and saltwater habitats. The essential oils of the aquatic macrophytes *Nuphar lutea* (L.) Sm., *Ruppia maritima* L., *Zostera marina* L., *Fucus vesiculosus* L., and *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis were obtained by steam hydrodistillation using the Clevenger apparatus from dried plants. Gas chromatography-mass spectrometry (GC/MS complex SHIMADZU GCMS-QP2010 Ultra) was used to analyze the qualitative and quantitative composition of LMWOCs (low molecular weight organic compounds). The component composition of the low molecular weight metabolome (LM) of macrophytes was shown to depend on both plant species specificity and plant habitat conditions (hydrological features, trophic state). More LMWOCs are found in plants from freshwater habitats than from marine ones. The investigated plants had only a few major compounds, ranging in number from 4 to 14. They accounted for between 70 and 83% of the overall concentration of all compounds in freshwater *N. lutea* and between 82 and 95% of the total concentration of LMWOCs in marine macrophytes. The most significant (% of the total essential oil) main components in macrophytes were carboxylic acids, specifically hexadecanoic, tetradecanoic, linoleic, and linolenic. The outcomes gained proved that the presence of carboxylic acids is a sign of a healthy macrophyte environment. The composition of LM of plants from northern habitats (marine and freshwater) contains high total concentrations of LMWOCs (including valuable ones from the perspective of economic use), making it possible to consider them as a valuable natural renewable resource for obtaining raw materials for various economic uses.

Keywords: macrophytes; low molecular weight metabolome; low molecular weight organic compounds; lake habitats; marine habitats; Kandalaksha Bay, White Sea.

For citing: Yavid E.Ya., Khodonovich V.V., Krylova Yu.V., Kurashov E.A., Smagin R.E. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2024, no. 1, pp. 211–224. (in Russ.). DOI: 10.14258/jcprm.20240113005.

References

1. Fink P. *Marine and Freshwater Behaviour and Physiology*, 2007, vol. 40, no. 3, pp. 155–168. DOI: 10.1080/10236240701602218.
2. Nezbrytska I., Usenko O., Konovets I., Leontieva T., Abramiuk I., Goncharova M., Bilous O. *Water*, 2022, vol. 14, article 1727. DOI: 10.3390/w14111727.
3. Cowan M.M. *Clinical Microbiology Reviews*, 1999, vol. 12, no. 4, pp. 564–582. DOI: 10.1128/cmr.12.4.564.
4. Asakawa Y., Kenmoku H. *Handbook of Dietary Phytochemicals*. Springer, 2021, pp. 1–195. DOI: 10.1007/978-981-13-1745-3_18-1.
5. Krylova J., Kurashov E. *Algae Biotechnology: Integrated Algal Engineering for Bioenergy, Bioremediation, and Biomedical Applications*. Elsevier, 2022, pp. 347–376. DOI: 10.1016/B978-0-323-90476-6.00021-2.
6. *Spetsifikatsii i standarty na pishchevyye produkty, pishchevyye dobavki i pr. v sootvetstviy s Zakonom o pishche-voy sanitarii (vyderzhka) 2010 goda*. [Specifications and standards for food products, food additives, etc. in accordance with the Food Sanitation (Excerpt) Act, 2010]. JETRO, 2011, 189 p. (in Russ.).
7. Śliwińska-Wilczewska S., Wiśniewska K., Konarzewska Z., Cieszyńska A., Felpeto A.B., Lewandowska A.U., Latała A. *Science of the Total Environment*, 2021, vol. 773, article 145681. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2021.145681.
8. Varzugina M.A., Makarchuk R.N., Yavorskiy A.S., Nikolayenko O.A., Kuranova L.K. *Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy. Arkhticheskiy region*, 2015, no. 1, pp. 48–53. (in Russ.).
9. Priyanka K.R., Rajaram R. Sivakumar S.R. *Biomass Conversion and Biorefinery*, 2022. DOI: 10.1007/s13399-022-03134-4.
10. GOST 24027.2-80. *Syr'ye lekarstvennoye rastitel'noye. Metody opredeleniya vlazhnosti, sodержaniya zoly, ekstraktivnykh i dubil'nykh veshchestv, efirnogo masla*. [GOST 24027.2-80. Herbal medicinal raw materials. Methods for determining humidity, ash content, extractives and tannins, essential oil]. Moscow, 1999, 10 p. (in Russ.).
11. Tkachev A.V. *Issledovaniye letuchikh veshchestv rasteniy*. [Research on plant volatiles]. Novosibirsk, 2008, 969 p. (in Russ.).
12. Jaccard P. *Bull. Soc. Vaudoise Sci. Natur.*, 1901, vol. 37, no. 140, pp. 241–272.
13. Czekanowski J. *Anthropol. Anz.*, 1922, vol. 9, pp. 227–249.
14. Sorensen T.A. *Kongelige Danske Videnskabernes Selskabs Biologiske Skrifter*, 1948, vol. 5, pp. 1–34.
15. Kantrud H.A. *Classification and Distribution – Wigeongrass (Ruppia maritima L.): A literature review*. U.S. Fish and Wildlife Service, 1991. 58 p.
16. Obluchinskaya Ye.D. *Khimiya Rastitel'nogo Syr'ya*, 2011, no. 3, pp. 47–51. (in Russ.).
17. Kurashov Ye.A., Krylova Yu.V., Egorova A.A., Khamitov A.S., Khodonovich V.V., Yavid Ye.Ya. *Voda: khimiya i ekologiya*, 2018, no. 1-3(114), pp. 68–79. (in Russ.).

* Corresponding author.

18. Sun S.-M., Chung G.-H., Shin T.-S. *Journal of Applied Phycology*, 2011, vol. 24, no. 5, pp. 1003–1013. DOI: 10.1007/s10811-011-9724-x.
19. Kurashov Ye.A., Fedorova Ye.V., Krylova Yu.V. *Rossiyskiy zhurnal prikladnoy ekologii*, 2018, no. 4, pp. 56–61. (in Russ.).
20. Krylova Yu.V., Kurashov Ye.A., Rusanov A.G. *Trudy Karel'skogo nauchnogo tsentra RAN*, 2020, no. 4, pp. 95–114. (in Russ.).
21. Inoue Y., Hada T., Shiraishi A., Hirose K., Hamashima H., Kobayashi S. *Antimicrob. Agent. Chemother.*, 2005, vol. 49, pp. 1770–1774. DOI: 10.1128/aac.49.5.1770-1774.2005
22. Hu H., Hong Y. *Frontiers of Environmental Science & Engineering in China*, 2008, vol. 2, no. 4, pp. 421–438. DOI: 10.1007/s11783-008-0070-4.
23. Forlani G., Occhipinti A., Bossi S., Berteau C.M., Varese C., Maffei M.E. *J. Plant Physiol.*, 2011, vol. 168, no. 17, pp. 2041–2047. DOI: 10.1016/j.jplph.2011.06.014.
24. Conforti F., Menichini F., Formisano C., Rigano D., Senatore F., Arnold N. A., Piozzi F. *Food Chemistry*, 2009, vol. 116, no. 4, pp. 898–905. DOI: 10.1016/j.foodchem.2009.03.04.
25. Zou C., Li Z., Yu D. *The Journal of Microbiology*, 2010, vol. 48, no. 4, pp. 460–466. DOI: 10.1007/s12275-010-0068-z.
26. Fomenko S.E., Kushnerova N.F., Sprygin V.G., Drugova E.S., Lesnikova L.N., Merzlyakov V.Y., Momot T.V. *Russian Journal of Plant Physiology*, 2019, vol. 66, no. 6, pp. 942–949. DOI: 10.1134/s1021443719050054.
27. Patent 2620164 (RU). 2017. (in Russ.).
28. Patent 2737139 (RU). 2020. (in Russ.).
29. Patent 2092049 (RU). 1997. (in Russ.).
30. FAO Food and Nutrition. *Fats and fatty acids in human nutrition – report of an expert consultation*. Rome, 2010, vol. 91, 180 p.
31. Serviere-Zaragoza E., Hurtado M.A., Manzano-Sarabia M., Mazariegos-Villarreal A., Reza M., Arjona O., Palacios E. *Journal of Applied Phycology*, 2014, vol. 27, no. 3, pp. 1297–1306. DOI: 10.1007/s10811-014-0415-2.
32. Kurashov E.A., Krylova J.V., Mitrukova G.G., Chernova A.M. *Contemporary Problems of Ecology*, 2014, vol. 7, no. 4, pp. 433–448. DOI: 10.1134/S1995425514040064.
33. Zerrifi S.E.A., Mugani R., Redouane E.M., El Khalloufi F., Campos A., Vasconcelos V., Oudra B. *Archives of Microbiology*, 2021, vol. 203, pp. 31–44. DOI: 10.1007/s00203-020-02015-6.
34. Kurashov E., Krylova J., Protopopova E. *Plankton Communities*. IntechOpen, London, 2021. DOI: 10.5772/intechopen.95609.
35. Kumar G., Sharma J., Goswami R.K., Shrivastav A.K., Tocher D.R., Kumar N., Chakrabarti R. *Front Nutr.*, 2022, vol. 9, article 869425. DOI: 10.3389/fnut.2022.869425.

Received May 29, 2023

Revised September 13, 2023

Accepted September 19, 2023

Сведения об авторе

Явид Елизавета Ярославовна – младший научный сотрудник ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН, eyavid@mail.ru

Ходонович Влада Вячеславовна – старший специалист лаборатории рыбохозяйственной экологии Санкт-Петербургского филиала «ВНИРО» – «ГОСНИОРХ» им. Л.С. Берга, младший научный сотрудник лаборатории гидробиологии ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН, varity94@mail.ru

Крылова Юлия Викторовна – кандидат географических наук, доцент, старший научный сотрудник лаборатории высшей водной растительности ИБВВ РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории гидробиологии ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН, juliakrylova@mail.ru

Курашов Евгений Александрович – доктор биологических наук, профессор, главный научный сотрудник лаборатории высшей водной растительности ИБВВ РАН, ведущий научный сотрудник лаборатории гидробиологии ИНОЗ РАН – СПб ФИЦ РАН, evgeny_kurashov@mail.ru

Смагин Роман Евгеньевич – кандидат географических наук, старший преподаватель кафедры океанологии СПбГУ, rsmagin@yandex.ru

Information about author

Yavid Elizaveta Yaroslavovna – junior researcher of INOZ RAS – SPB FRC RAS, eyavid@mail.ru

Khodonovich Vlada Vyacheslavovna – senior specialist of the laboratory of fishery ecology, junior researcher of the laboratory of hydrobiology of INOZ RAS – SPB FRC RAS, varity94@mail.ru

Krylova Yulia Viktorovna – Candidate of Geographical Sciences, Associate Professor, Senior Researcher of the Laboratory of Higher Aquatic Vegetation of IBIW RAS, Leading Researcher of the Laboratory of Hydrobiology of INOZ RAS – SPB FRC RAS, juliakrylova@mail.ru

Kurashov Evgeny Aleksandrovich – Doctor of Biological Sciences, Professor, Chief Researcher of the Laboratory of Higher Aquatic Vegetation of IBIW RAS, Leading Researcher of the Laboratory of Hydrobiology of INOZ RAS – SPB FRC RAS, evgeny_kurashov@mail.ru

Smagin Roman Evgenievich – Candidate of Geographical Sciences, senior lecturer at the Department of Oceanology of SPBU, rsmagin@yandex.ru