

УДК 581.5:(581.19:582.26)

Н. И. Кирпенко¹, Е. А. Курашов², Ю. В. Крылова³

КОМПОНЕНТНЫЙ СОСТАВ ЭКЗОМЕТАБОЛИТОВ В КУЛЬТУРАХ НЕКОТОРЫХ ВОДРОСЛЕЙ

Исследован компонентный состав растворенных метаболитов в культуральных средах некоторых зеленых и синезеленых водорослей. Показана видоспецифичность состава экзометаболитов, дана характеристика потенциальной биологической активности идентифицированных соединений.

Ключевые слова: культуры водорослей, экзометаболиты.

В процессе жизнедеятельности водоросли выделяют во внешнюю водную среду значительное количество органических веществ, что является нормальной функцией их клеток [13]. Во время интенсивного развития фитопланктона его метаболиты преобладают в составе растворенного органического вещества водоемов [7]. Эти вещества имеют важное экологическое значение, поскольку они играют не только трофическую роль, но и принимают участие в формировании качества воды, а также, благодаря присущей многим из них биологической активности, оказывают воздействие на качественный состав и количественные показатели развития других гидробионтов [10, 12]. В частности, при массовом развитии водорослей их растворенные метаболиты отрицательно влияют на зоопланктон и ихтиофауну [15], а также обуславливают аллелопатические эффекты среди представителей первичного автотрофного звена гидробиоценозов [11]. В связи с этим изучение спектра экстрацеллюлярных метаболитов водорослей заслуживает особого внимания. Целью настоящей работы было исследование экзогенных метаболитных комплексов некоторых зеленых и синезеленых водорослей.

Материал и методика исследований. Объектами исследований служили альгологически чистые культуры синезеленых и зеленых водорослей *Oscillatoria neglecta* Lemmerm. HPDP-25, *Anabaena variabilis* Kütz., HPDP-4, *A. cylindrica* Lemmerm., HPDP-1, *Acutodesmus obliquus* (Turpin) P. Tsarenko HPDP-104. Культуры выращивали на среде Фитцджеральда в модификации Цендера и Горема при температуре 23—26°C и освещении лампами дневного света в течение 16 ч/сут. В опытах использовали культуры на логарифмической стадии роста (через 7—8 сут после пересева на свежую питательную

среду). Биомассу водорослей отделяли от среды фильтрованием через бумажный фильтр «синяя лента».

Экзогенные метаболиты водорослей экстрагировали гексаном из расчета 6 см³ на 450—500 см³ культуральной среды. Гексан является универсальным растворителем для экстракции из водной среды широкого круга органических низкомолекулярных соединений. Его преимущество состоит в том, что при введении экстрактов в хромато-масс-спектрометр он очень быстро покидает хроматографическую колонку, что устраняет его мешающее влияние на последующих этапах обнаружения и идентификации веществ.

Разделение экзогенных метаболитов осуществляли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии на хромато-масс-спектрометрическом комплексе TRACE DSQ II (Thermo Electron Corporation) с квадрупольным масс-анализатором при помощи колонки Thermo TR-5ms SQC 15 м × 0,25 мм с фазой ID 0,25 мкм. В качестве газа-носителя служил гелий. Масс-спектры снимали в режиме сканирования по полному диапазону масс (30—580 m/z) в программном режиме температур с последующей пошаговой обработкой хроматограмм. Идентификацию обнаруженных веществ проводили с использованием библиотек масс-спектров NIST-2005 и Wiley. Количественный анализ выполняли при помощи внутренних стандартов декафлуоробензофенона, бензофенона и метилстеарата. Для характеристики компонентов использовали такие показатели, как время удерживания t_R (мин) и индекс Ковача, подтверждающий достоверность идентификации. Количественное соотношение компонентов выражали в процентах от общего содержания экстрагированных органических веществ.

Результаты исследований и их обсуждение

Хроматографический анализ образцов показал, что в культуральных средах исследованных водорослей на стадии интенсивного роста находятся насыщенные, ненасыщенные и ароматические углеводороды, карбоновые кислоты, фенольные и терпеновые соединения и их производные. При этом компонентный состав и соотношение отдельных веществ значительно отличаются в зависимости от вида водорослей. Максимальное количество внеклеточных растворенных соединений идентифицировано для синезеленой водоросли *O. neglecta* (табл. 1). В составе ее экзометаболитов выявлено 26 веществ, три из которых (время удерживания t_R 40,33, 49,38 и 57,18) не идентифицированы до химической формулы. Наиболее значительную часть составляют насыщенные нормальные углеводороды, характерные и для других растительных объектов [24].

Значительная часть идентифицированных экзометаболитов *O. neglecta* (22,5% общего количества) приходится на вещества с высокой реакционной способностью и потенциальной биологической активностью — ненасыщенные углеводороды, фенолы и их производные, другие ароматические соединения, терпены, карбоновые кислоты и их производные.

Биологическая активность некоторых из этих соединений сравнительно невысока. Например, EC₅₀ додекановой (лауриновой) кислоты для *Chlorella*

1. Состав экзогенных метаболитных комплексов *Oscillatoria neglecta*

| Соединения | Формулы | t_R , мин | Индекс Ковача | Содержание, % |
|---|-------------------|-------------|---------------|---------------|
| Карбоновые кислоты и их производные | | | | |
| 1. Додекановая кислота | $C_{12}H_{24}O_2$ | 44,84 | 1586 | 0,01 |
| 2. 2-метил-, 1-(1,1-диметилэтил)-2-метил-1,3-пропанедиловый эфир пропановой кислоты | $C_{16}H_{30}O_4$ | 45,57 | 1603 | 0,40 |
| 3. Октадекановая кислота | $C_{18}H_{36}O_2$ | 57,92 | 2175 | 0,78 |
| Общее количество | | | | 1,19 |
| Терпеновые соединения и их производные | | | | |
| 1. β -Гуайен | $C_{15}H_{24}$ | 41,18 | 1501 | 0,02 |
| 2. Сквален | $C_{30}H_{50}$ | 63,74 | 2823 | 6,62 |
| Общее количество | | | | 6,64 |
| Фенольные соединения и их производные | | | | |
| 1. 2,6-дитерт-бутилбензо-1,4-хинон | $C_{14}H_{20}O_2$ | 39,90 | 1469 | 0,04 |
| 2. 2,6-дитерт-4-метилфенол | $C_{15}H_{24}O$ | 41,82 | 1517 | 1,29 |
| Общее количество | | | | 1,33 |
| Насыщенные углеводороды | | | | |
| 1. Эйкозан | $C_{20}H_{42}$ | 56,44 | 2008 | 0,61 |
| 2. Генийкозан | $C_{21}H_{44}$ | 57,39 | 2108 | 2,27 |
| 3. Докозан | $C_{22}H_{46}$ | 58,16 | 2205 | 3,45 |
| 4. Трикозан | $C_{23}H_{48}$ | 58,84 | 2304 | 5,74 |
| 5. Тетракозан | $C_{24}H_{50}$ | 59,47 | 2405 | 6,33 |
| 6. Пентакозан | $C_{25}H_{52}$ | 60,14 | 2506 | 8,65 |
| 7. Гексакозан | $C_{26}H_{54}$ | 60,94 | 2604 | 10,49 |
| 8. Гептакозан | $C_{27}H_{56}$ | 61,98 | 2701 | 9,85 |
| 9. Октакозан | $C_{28}H_{58}$ | 63,36 | 2801 | 11,14 |
| 10. Нонакозан | $C_{29}H_{60}$ | 65,16 | 2901 | 10,21 |
| 11. Триаконтан | $C_{30}H_{62}$ | 67,59 | 3002 | 8,03 |
| Общее количество | | | | 76,77 |
| Ненасыщенные углеводороды | | | | |
| 1. 5,9-ундекадиен-2-он, 6,10-диметил-, (Z)- | $C_{13}H_{22}O$ | 39,72 | 1465 | 0,04 |
| 2. 2,6-ди(t-бутил)-4-гидрокси-4-метил-2,5-циклогексадиен-1-он | $C_{15}H_{24}O_2$ | 40,45 | 1483 | 0,13 |
| Общее количество | | | | 0,17 |

Продолжение табл. 1

| Соединения | Формулы | t_R , мин | Индекс Ковача | Содержание, % |
|---------------------------------|-------------------|-------------|---------------|---------------|
| Ароматические соединения | | | | |
| 1. Гексил 2-гидроксibenзоат | $C_{13}H_{18}O_3$ | 48,33 | 1681 | 0,09 |
| 2. Диизобутилфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 54,32 | 1881 | 1,23 |
| 3. Дибутылфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 55,94 | 1971 | 11,89 |
| Общее количество | | | | 13,21 |
| Неидентифицированные соединения | | | | |
| 1. | ? | 40,33 | 1480 | 0,13 |
| 2. | ? | 49,38 | 1711 | 0,32 |
| 3. | ? | 57,18 | 2086 | 0,24 |

vulgaris и *Monoraphidium contortum* превышает 400 мг/дм³, хотя для линолевой кислоты эта величина гораздо ниже — 8,0—9,4 мг/дм³ [37]. 2,6-дитерт-бутилбензо-1,4-хинон близок к антрахинонам, среди которых есть такие активные вещества, как стимуляторы роста и антибиотики [3]. Интересно последнее соединение и тем, что хиноны рассматривают как ингибиторы свободнорадикального повреждения биологически важных молекул, то есть как агенты химической защиты растений [31]. Еще одно вещество фенольной природы — 2,6-дитерт-4-метилфенол (бутилгидрокситолуен, ионол) — относится к группе антиоксидантов, его широко применяют в производстве пищевых добавок, а также пластмасс и некоторых промышленных фенолов, многие из которых характеризуются биологической активностью [5]. В то же время исследования вторичных метаболитов представителей растительного мира свидетельствуют о том, что это соединение синтезируют и многие виды растений [17, 26, 32]. Согласно полученным данным, *O. neglecta* также способна синтезировать это вещество и выделять его во внешнюю среду.

Высоким содержанием в культуральной среде этой синезеленой водоросли характеризовались такие ароматические соединения, как фталаты (производные бензенадикарбоновой кислоты) — диизобутилфталат (t_R 54,32) и дибутилфталат (t_R 55,94). Фталаты широко используют в химической промышленности, в частности как пластификаторы, их рассматривают как вещества, загрязняющие природную среду и представляющие угрозу для здоровья людей [18]. Однако эти соединения в природе синтезируют и сами растения, используя их как фитотоксины, принимающие участие в аллелопатических взаимодействиях [39]. Обращает на себя внимание очень высокая концентрация в культуральной среде *O. neglecta* дибутилфталата, который составлял почти 12% от общего количества растворенных экзометаболитов. В то же время для перифитонной синезеленой водоросли *Phormidium autumnale* f. *uncinata* количество производных бензенадикарбоновой кислоты установлено на еще более высоком уровне — 37,49% [4]. Интересно, что в выделениях некоторых высших водных растений эти соединения также составляют более 40% [38].

В культуральной среде *O. neglecta* в значительном количестве идентифицирован ациклический тритерпеновый углеводород сквален. Подобные вещества участвуют в биосинтезе стероидов, в частности сквален является промежуточным продуктом биосинтеза холестерина, к которому он структурно близок [3].

В целом, большинство идентифицированных экзометаболитов *O. neglecta* характерны и для других растительных объектов. Например, в числе внешних метаболитов различных растений найдены 5,9-ундекадиен-2-он, 6,10-диметил-, (Z)- [30], 2,6-дитерт-бутилбензо-1,4-хинон [20], β-гуайен [30, 33], додекановая кислота [23, 28], гексил-2-гидроксibenзоат [16].

Для представителей другого рода Cyanophyta — *Anabaena*, а именно *A. variabilis* и *A. cylindrica*, установлен меньший спектр экзометаболитов, причем их состав характеризовался как общими чертами, так и видоспецифическими отличиями по сравнению с предыдущим видом (табл. 2).

В культуральных средах представителей р. *Anabaena* выявлено незначительное содержание алканов и увеличение доли ненасыщенных углеводородов и ароматических соединений, среди которых в максимальных концентрациях обнаружены фталаты (как и в предыдущей культуре), а также пероксидные соединения, повышенным содержанием которых характеризовались экстракты культуральной среды *A. variabilis*.

Эти вещества обладают высокой реакционной способностью, в частности установлено, что пероксиды ненасыщенных жирных кислот, выделяемые *Chlorella* и *Nitzschia*, угнетают рост других организмов [2]. В то же время, в культуральной среде *A. variabilis*, в отличие от *A. cylindrica*, обнаружен также в значительном количестве сквален, относительное содержание которого было выше, чем у *O. neglecta*.

Особый интерес представляет выявление среди экзометаболитов обоих видов р. *Anabaena* дигидрометилжасмоната. По структуре он очень близок к метилжасмонату (рис. 1), который является активным аллелохимическим агентом, принимающим участие в аллелопатических взаимодействиях как в наземных [27], так и в водных экосистемах [25].

Известно, что жасмонаты выступают как информационные медиаторы, индуцирующие синтез веществ, ответственных за осуществление химической защиты растений при повреждениях разного (абиотического и биологического) происхождения [14, 36]. Дигидрометилжасмонат выявлен также среди экзометаболитов зеленой водоросли *Ac. obliquus* (табл. 3).

Экзометаболиты *A. obliquus* содержали 10 соединений, два из которых не были идентифицированы (время удерживания 48,02 и 49,38). Среди идентифицированных веществ в экстрактах присутствовали два алкана, при этом ненасыщенные углеводороды и их производные не обнаружены. В то же время состав этих экзометаболитов интересен тем, что включает значительное количество ароматических соединений. Среди них выявлено высокое содержание фталатов, а также зафиксировано небольшое количество

2. Состав экзогенных метаболитных комплексов *Anabaena cylindrica* и *A. variabilis*

| Соединения | Формулы | t_R , мин | Индекс Ковача | Содержание, % |
|--|-------------------|-------------|---------------|---------------|
| <i>Anabaena cylindrica</i> | | | | |
| Насыщенные углеводороды и их производные | | | | |
| 1. 3-метил-эйкозан | $C_{21}H_{44}$ | 56,44 | 2008 | 6,9 |
| 2. Генейкозан | $C_{21}H_{44}$ | 57,39 | 2108 | 2,2 |
| Общее количество | | | | 9,1 |
| Ненасыщенные углеводороды | | | | |
| 1. 3-метил-1-октен | C_9H_{18} | 5,10 | 905 | 3,8 |
| 2. 1-этилбутил гидропероксид | $C_6H_{14}O_2$ | 7,73 | 966 | 11,2 |
| 3. 1-метилпентил гидропероксид | $C_6H_{14}O_2$ | 8,21 | 976 | 13,8 |
| 4. Ацетат 4-додеканола | $C_{14}H_{28}O_2$ | 41,82 | 1517 | 7,2 |
| Общее количество | | | | 36,0 |
| Ароматические соединения | | | | |
| 1. Дигидрометилжасмонат | $C_{13}H_{22}O_3$ | 47,74 | 1663 | 1,1 |
| 2. Диизобутилфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 54,32 | 1881 | 10,2 |
| 3. Дибутилфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 55,92 | 1970 | 39,9 |
| Общее количество | | | | 51,2 |
| Неидентифицированные соединения | | | | |
| 1. | ? | 49,38 | 1711 | 3,6 |
| <i>Anabaena variabilis</i> | | | | |
| Терпеновые соединения и их производные | | | | |
| 1. Сквален | $C_{30}H_{50}$ | 63,68 | 2819 | 10,1 |
| Общее количество | | | | 10,1 |
| Насыщенные углеводороды | | | | |
| 1. Нонакозан | $C_{29}H_{60}$ | 65,00 | 2892 | 4,6 |
| Общее количество | | | | 4,6 |
| Ненасыщенные углеводороды | | | | |
| 1. 1-этилбутил гидропероксид | $C_6H_{14}O_2$ | 7,79 | 967 | 27,9 |
| 2. 1-метилпентил гидропероксид | $C_6H_{14}O_2$ | 8,26 | 977 | 24,2 |
| Общее количество | | | | 52,1 |
| Ароматические соединения | | | | |
| 1. Дигидрометилжасмонат | $C_{13}H_{22}O_3$ | 47,74 | 1663 | 1,1 |
| 2. Диизобутилфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 54,32 | 1881 | 7,1 |

Продолжение табл. 2

| Соединения | Формулы | t_R , мин | Индекс Ковача | Содержание, % |
|---------------------------------|-------------------|-------------|---------------|---------------|
| 3. Дибутилфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 55,92 | 1970 | 22,8 |
| Общее количество | | | | 31,0 |
| Неидентифицированные соединения | | | | |
| 1. | ? | 49,38 | 1711 | 2,2 |

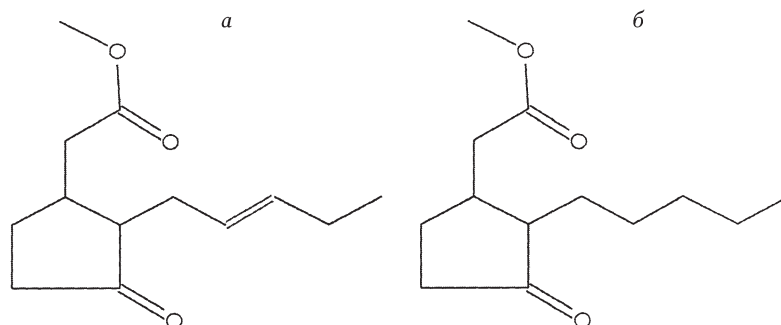
бензофенона, относящегося к веществам, загрязняющим внешнюю среду. Тем не менее, в литературе имеются сведения, указывающие на синтез этого соединения и растениями [35], при этом производные бензофенона могут выступать как сильные фитотоксины [29].

В метаболитном комплексе *A. obliquus* обнаружены два терпеноида — склареолид и метиловый эфир окисленного производного абиетиновой кислоты. Терпеноиды представляют важную часть летучих органических веществ растений, большинство из них отличаются разнообразными аллелохимическими функциями. Сесквитерпен склареолид — это аналог склареола, растительного антифунгального компонента [19]. Дитерпен дегидроабиетиновая кислота и ее производные, найденные также в других растительных объектах [24], характеризуются антибактериальной, противовоспалительной, противоопухолевой активностью [21, 22, 34].

Следует также отметить, что метаболитные комплексы перечисленных водорослей имели в своем составе общее неидентифицированное соединение со временем удерживания 49,38 (рис. 2).

В целом, количество и соотношение экзометаболитов водорослей характеризуется большим разнообразием и видоспецифичностью (табл. 4).

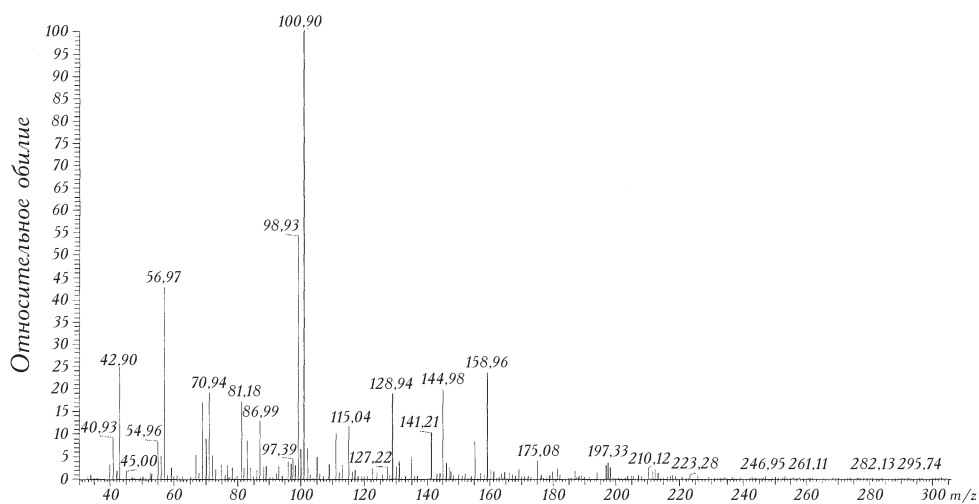
Общим для исследованных видов является наличие фталатов в значительной концентрации, некоторых насыщенных углеводов и неидентифицированного соединения с t_R 49,38. Состав метаболитов *O. neglecta* и *Ch.*



1. Структурные формулы метилжасмоната (а) и дигидрометилжасмоната (б).

3. Состав экзогенных метаболитных комплексов *Acutodesmus obliquus*

| Соединения | Формулы | t_R , мин | Индекс Ковача | Содержание, % |
|--|-------------------|-------------|---------------|---------------|
| Терпеновые соединения и их производные | | | | |
| 1. Сclareолид | $C_{16}H_{26}O_2$ | 56,92 | 2058 | 0,7 |
| 2. Метилвый эфир 7-оксодегидроабетиновой кислоты | $C_{21}H_{28}O_3$ | 60,77 | 2583 | 9,4 |
| Общее количество | | | | 10,1 |
| Насыщенные углеводороды | | | | |
| 1. Октакозан | $C_{28}H_{58}$ | 63,45 | 2807 | 5,7 |
| 2. Нонакозан | $C_{29}H_{60}$ | 64,98 | 2891 | 5,9 |
| Общее количество | | | | 11,6 |
| Ароматические соединения | | | | |
| 1. Бензофенон | $C_{13}H_{10}O$ | 46,30 | 1621 | 0,6 |
| 2. Дигидрометилжасмонат | $C_{13}H_{22}O_3$ | 47,77 | 1664 | 2,3 |
| 3. Диизобутилфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 54,32 | 1881 | 16,7 |
| 4. Дибутылфталат | $C_{16}H_{22}O_4$ | 55,96 | 1973 | 52,8 |
| Общее количество | | | | 72,4 |
| Неидентифицированные соединения | | | | |
| 1. | ? | 48,02 | 1672 | 1,1 |
| 2. | ? | 49,38 | 1711 | 4,9 |



2. Масс-спектр неидентифицированного соединения с t_R 49,38.

4. Количество и соотношение идентифицированных экзометаболитов в гексановых экстрактах культуральных сред исследованных водорослей

| Виды | Карбоновые кислоты | Терпеновые соединения | Фенольные соединения | Насыщенные углеводороды | Ненасыщенные углеводороды | Ароматические углеводороды | Общее количество |
|--------------------------------|--------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------|
| <i>Oscillatoria neglecta</i> | 3 | 2 | 2 | 11 | 2 | 3 | 26 |
| <i>Anabaena variabilis</i> | — | 1 | — | 1 | 2 | 3 | 8 |
| <i>Anabaena cylindrica</i> | — | — | — | 2 | 4 | 3 | 10 |
| <i>Acutodesmus obliquus</i> | — | 2 | — | 2 | — | 4 | 10 |
| <i>Chlorella vulgaris</i> | 2 | — | — | 10 | 1 | 5 | 17 |
| <i>Monoraphidium contortum</i> | — | 3 | — | 2 | 5 | 3 | 13 |

vulgaris характеризуется более высоким количеством насыщенных, *A. cylindrica* и *M. contortum* ненасыщенных, а *Ch. vulgaris* и *Ac. obliquus* — ароматических углеводородов. Полученные результаты свидетельствуют о том, что состав экзогенных метаболитов водорослей видоспецифичен и в меньшей мере зависит от систематического положения видов. Общие черты в характеристике экзометаболитов могут наблюдаться между представителями разных отделов водорослей, в то же время в пределах одного отдела и даже одного рода состав этих веществ может существенно различаться.

Заключение

Состав экзогенных метаболитов водорослей отличается значительным разнообразием и видоспецифичностью, касающейся количества, соотношения и распределения веществ по группам. Некоторые из этих соединений рассматривают как загрязнители водной среды и обычно относят к аллохтонным веществам. Однако полученные экспериментальные данные свидетельствуют о том, что за их накопление в воде могут быть ответственны и водоросли.

Обращает на себя внимание большое количество насыщенных углеводородов в среде *O. neglecta* по сравнению с другими видами, как зеленых, так и синезеленых водорослей. В отличие от других исследованных видов, *O. neglecta* встречается не только в планктоне, но и в обрастаниях, и в почве [1]. Можно было бы предположить, что такое количество алканов характерно для водорослей, способных к прикрепленному способу жизни. Однако в среде другой перифитонной синезеленой водоросли *Ph. autumnale* f. *uncinata* содержание насыщенных углеводородов было значительно более низким [4], ближе к таковому у представителей *Anabaena* и *Acutodesmus*. В то же время, большое количество насыщенных углеводородов обнаружено и в среде планктонной *Ch. vulgaris* [6].

Водоросли выделяют в среду значительное количество ненасыщенных и ароматических соединений. Считается, что более высокий уровень накопления этих веществ характерен для зеленых водорослей [9]. Однако у синезеленых также

выявлено высокое содержание подобных соединений, составляющих в общем пуле экзометаболитов от 22% для *O. neglecta* до 87—93% у представителей р. *Апабаена*. Анализ данных литературы свидетельствует о том, что эти экзометаболиты обладают высокой биологической активностью. Отличия в свойствах самих веществ и видоспецифичность отклика на них других организмов обуславливают их участие в формировании видового разнообразия [10, 12].

Полученные результаты представляют значительный интерес и с точки зрения установления закономерностей формирования аллелопатических взаимоотношений водорослей. Интересно отметить, что многие экзометаболиты низших автотрофов идентичны вторичным метаболитам высших растений, что подтверждает биохимическое единообразие живых организмов и близость их основных метаболических путей. При этом подобные вещества выполняют, по-видимому, одну и ту же роль и в наземных, и водных экосистемах.

Аллелопатическая активность растений обусловлена, как правило, не одним специфическим для данного вида соединением, а совокупностью веществ разной природы [8]. Обнаруженные в экзометаболитных комплексах водорослей разнообразные физиологически активные соединения, характеризующиеся высоким аллелохимическим потенциалом и способностью оказывать влияние на различные стороны метаболизма клеток, вероятно, принимают участие и в формировании взаимоотношений водорослей, а следовательно, в формировании и функционировании альгосообществ.

**

Встановлено, що екзогенні метаболіти водоростей характеризуються значним різноманіттям та видоспецифічністю, що стосується кількості, співвідношення і розподілу речовин по групах. Одержані експериментальні результати свідчать, що водорості виділяють ряд сполук, які зазвичай відносять до алохтонних забруднюючих речовин. Багато з ідентифікованих речовин відзначаються високою алелопатичною активністю і можуть брати участь у формуванні та функціонуванні альгоугруповань.

**

The composition of algal exogenous metabolites is characterized by considerable diversity and species-specific regarding the number, the ratio and distribution of substances in groups. The experimental data indicate that algae secrete a number of compounds that are commonly attributed to allochthonous pollutants. Many of the identified substances possess high allelopathic activity and may participate in the formation and functioning of algal communities.

**

1. *Баринова С.С., Мегведева Л.А., Анисимова О.В.* Биоразнообразие водорослей — индикаторов окружающей среды. — Тель-Авив: Б.и., 2006. — 498 с.
2. *Гавриленко В.Ф., Гусев М.В., Никитина К.А., Хоффманн П.* Избранные главы физиологии растений: Учебное пособие. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986. — 440 с.

3. Гауптман З., Грефе Ю., Ремане Х. Органическая химия. — М.: Химия, 1979. — 832 с.
4. Гусейнова В.П. Компонентний склад вуглеводневих комплексів синьозеленої водорості *Phormidium autumnale* f. *uncinata* (Ag.) Kondrat. // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. Сер. Біол. — 2009. — № 4(41). — С. 126—132.
5. Ершов В.В., Никифоров Г.А., Володькин А.А. Пространственно-затрудненные фенолы. — М.: Химия, 1972. — 352 с.
6. Кірпенко Н.І., Курашов С.О., Крилова Ю.В. Склад екзометаболітів деяких зелених водоростей на різних стадіях росту // Наук. зап. Терноп. нац. пед. ун-ту. — 2011. — № 2(47). — С. 31—34.
7. Ленская Е.В., Уколова Т.К., Калинина И.Б., Свириденко В.Д. Органическое вещество озер Курильское и Паланское (Камчатка), его связь с элементами биоты // Чтения памяти В. Я. Леванидова. — 2005. — Вып. 3. — С. 199—213.
8. Пуга С.В. Алелопатичні особливості формування і функціонування симбіотичних систем *Bradyrhizobium* sp. (*Lupinus*) — *Lupinus* L. // Фізіологія рослин: проблеми та перспективи розвитку: у 2 т. — К. : Логос, 2009. — С. 404—416.
9. Сакевич А.И. Экзометаболиты пресноводных водорослей. — Киев: Наук. думка, 1985. — 200 с.
10. Сакевич О. Й., Усенко О.М. Алелопатія в гідроекосистемах. — К., 2008. — 342 с.
11. Сеничева М.И. Современное состояние фитопланктона в прибрежных водах Севастополя // Совр. проблемы альгологии: материалы Международ. науч. конф. и 7 Школы по морской биологии, Ростов-на-Дону, 9—13 июня, 2008 г. — Ростов н/Д; Б. и., 2008. — С. 329—331.
12. Сиренко Л.А., Козицкая В.Н. Биологически активные вещества водорослей и качество воды. — Киев: Наук. думка, 1988. — 254 с.
13. Хайлов К.М. Экологический метаболизм в море. — Киев: Наук. думка, 1971. — 252 с.
14. Arnold T.M., Targett N.M., Tanner C.E. et al. Evidence for methyl jasmonate-induced phlorotannin production in *Fucus vesiculosus* (Phaeophyceae) // J. Phycol. — 2001. — Vol. 37. — P. 1026—1029.
15. Chiang I.-Z., Huang W.-Y., Wu J.-T. Allelochemicals of *Botryococcus braunii* (Chlorophyceae) // Ibid. — 2004. — Vol. 40. — P. 474—480.
16. Courtois E.A., Timothy Paine C.E., Blandinieres P-A. et al. Diversity of the Volatile Organic Compounds Emitted by 55 Species of Tropical Trees: a Survey in French Guiana // J. Chem. Ecol. — 2009. — Vol. 35. — P.1349—1362.
17. El-Shazly A., Dorai G., Wink M. Chemical composition and biological activity of the essential oils of *Senecio aegyptus* var. *discoideus* Boiss. // Z. Naturforsch. — 2002. — N 57c. — S. 434-439.
18. Heise S., Litz N. Phthalates. — Berlin: Germ. Fed. Environ. Agency, 2004. — 40 p.
19. Jasiński M., Stukkens Y., Degand H. et al. A plant plasma membrane ATP binding cassette-type transporter is involved in antifungal terpenoid secretion // Plant Cell. — 2001. — Vol. 13, N 5. — P. 1095—1107.

20. Gómez E., Ledbetter C.A., Hartsell P.L. Volatile compounds in apricot, plum, and their interspecific hybrids // J. Agr. Food Chem. — 1993. — N 41(10). — P. 1669—1676.
21. Kinouchi Y., Ohtsu H., Tokuda H. et al. Potential antitumor-promoting diterpenoids from the stem bark of *Picea glehni* // J. Natural Products. — 2000. — Vol. 63. — P. 817—820.
22. Li W., McChesney J. Preparation of potential anti-inflammatory agents from dehydroabietic acid // J. Pharm. Sci. — 1992. — Vol. 81. — P. 646—651.
23. Mastelič J., Jerkovič I., Mesič M. Volatile constituents from flowers, leaves, bark and wood of *Prunus mahaleb* L. // Flavour and Fragrance J. — 2006. — Vol. 21, N 2. — P. 306—313.
24. Mitova M., Taskova R., Popov S. et al. GC/MS Analysis of some bioactive constituents from *Carthamus lanatus* L. // Z. Naturforsch. — 2003. — Vol. 58c. — P. 697—703.
25. Nam S., Joo S., Kim S. et al. Induced metabolite changes in *Myriophyllum spicatum* during co-existence experiment with the cyanobacterium *Microcystis aeruginosa* // J. Plant Biol. — 2008. — Vol. 51, N 5. — P. 373—378.
26. Palá-Paúl J., Velasco-Negueruela A., Pérez-Alonso M.J., Sanz J. Essential oil composition of the aerial parts of *Cachrys sicula* L. // Flavour and Fragrance J. — 2002. — Vol. 17, N 1. — P. 64—68.
27. Preston C.A., Betts H., Baldwin I.T. Methyl jasmonate as an allelopathic agent: sagebrush inhibits germination of a neighboring tobacco, *Nicotiana Attenuata* // J. Chem. Ecol. — 2002. — Vol. 28, N 11. — P. 2343—2369.
28. Rezanka T., Dor I., Prell A., Dembitsky V.M. Fatty acid composition of six freshwater wild cyanobacterial species // Folia Microbiol. — 2003. — Vol. 48, N 1. — P. 71—75.
29. Rodil R., Moeder M., Altenburger R., Schmitt-Jansen M. Photostability and phytotoxicity of selected sunscreen agents and their degradation mixtures in water // Anal. Bioanal. Chem. — 2009. — N 395. — P. 1513—1524.
30. Santos P.R., Moreira D.L., Guimaraes E.F., Kaplan M.A.C. Essential oil analysis of 10 piperaceae species from the Brazilian Atlantic forest // Phytochemistry. — 2001. — N 58. — P. 547—551.
31. Shadyro O.I., Glushonok G.K., Glushonok T.G. et al. Quinones as free-radical fragmentation inhibitors in biologically important molecules // Summary Free Radical Res. — 2002. — Vol. 36, N 8. — P. 859—867.
32. Skaltsa H.D., Lazari D.M., Loukis A.E., Constantinidis T. Essential oil analysis of *Nepeta argolica* Bory & Chaub. subsp. *argolica* (Lamiaceae) growing wild in Greece // Flavour and Fragrance J.— 2000. — Vol. 15, N 2. — P. 96—99.
33. Skaltsa H.D., Demetzos C., Lazari D., Sokovic M. Essential oil analysis and antimicrobial activity of eight *Stachys* species from Greece // Phytochemistry. — 2003. — N 64. — P. 743—752.
34. Söderberg T., Gref R., Holm S. et al. Antibacterial activity of rosin and resin acids in vitro // Scand. J. of Plastic and Reconstructive Surgery and Hand Surgery — 1990. — Vol. 24, N 3. — P. 199—205.

35. Teai T., Claude-Lafontaine A., Schippa C., Cozzolino F. Volatile compounds in fresh pulp of pineapple (*Ananas comosus* [L.] Merr.) from French Polynesia // J. Essential Oil Res. — 2001. — N 13 (5). — P. 314—318.
36. Wittstock U., Gershenzon J. Constitutive plant toxins and their role in defense against herbivores and pathogens // Current Opinion Plant Biol. — 2002. — Vol. 5, N 4. — P. 300—307.
37. Wu J.-T., Chiang Y.-R., Huang W.-Y., Jane W.-N. Cytotoxic effects of free fatty acids on phytoplankton algae and cyanobacteria // Aquatic Toxicology. — 2006. — Vol. 80. — P. 338—345.
38. Xian Q., Chen H., Zou H., Yin D. Allelopathic activity of volatile substance from submerged macrophytes on *Microcystis aeruginosa* // Acta Ecologica Sinica. — 2006. — Vol. 26, N 11. — P. 3549—3554.
39. Xuan T.D., Chung M., Khanh T.D., Tawata S. Identification of phytotoxic substances from early growth of Barnyard grass (*Echinochloa crusgalli*) root exudates // J. Chem. Ecol. — 2006. — Vol. 32. — P. 895—906.

¹ Институт гидробиологии НАН Украины, Киев

² Институт озераведения РАН,
Санкт-Петербург, Россия

³ Санкт-Петербургский университет, Россия

Поступила 24.10.11