

УДК 668.393.59

*О.И. Ретина, Е.А. Муравьева, А.В. Подкорытова*

## ДИНАМИКА ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА ПРОМЫСЛОВЫХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ БЕЛОГО МОРЯ

### Введение

Прибрежная зона Белого моря плотно заселена донными макрофитами, росту и развитию которых способствуют относительная мелководность моря, подходящий для прикрепления субстрат (валуны, камни), отсутствие сильного волнения, особенно в заливах, достаточная освещенность в поверхностных слоях воды, обилие питательных солей, аэрация воды. Водоросли располагаются в литорали и сублиторали до глубины 25–30 м, а зона массового развития находится на глубинах 10–15 м [Возжинская и др., 1971]. Промысловыми видами бурых водорослей Белого моря являются 2 вида ламинариевых: *Laminaria saccharina* (L.) Lamour. и *Laminaria digitata* (Hunds.) Lamour. и два вида фукусовых: *Fucus vesiculosus* L. и *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis.

Морские водоросли — источник получения уникальных биологически активных соединений, и практически все продукты, получаемые из них, обладают биологической активностью. Знание химического состава водорослей в зависимости от времени заготовки дает возможность рационально организовать их добычу и переработку в период наибольшего содержания ценных веществ. Уточнение сроков заготовки водорослей обеспечивает благоприятные условия для сохранения существующих запасов водорослей и их рационального использования.

Цель работы — изучение сезонной динамики химического состава бурых водорослей Белого моря в течение заготовительного сезона и их сравнительная характеристика.

### Материалы и методы

В качестве объектов исследований использовали промысловые виды бурых водорослей Белого моря: *L. saccharina*, *L. digitata*, *F. vesiculosus* и *A. nodosum*.

Образцы для исследований отбирали из биологической пробы один раз в месяц (с июня по сентябрь 2002 г.) в Соловецкой салме Белого моря. Водоросли очищали от песка, камней, обрастателей, промывали в морской воде и высушивали в естественных условиях. Среднюю пробу сушеных водорослей измельчали до частиц размером 3,0–0,25 мм.

В воздушно-сухих образцах водорослей определяли содержание воды, золы, общего азота, маннита, альгиновой кислоты, йода стандартными методами по ГОСТ 26185-84. Определение ламинарана и фукоидана осуществляли с помощью ГЖХ на хроматографе Hewlett-Packard 5890 с пламенно-ионизационным детектором и интегратором 3393А с использованием капиллярной колонки Ultra-1

(25 м × 0,2 мм, слой поперечно шитого метилсиликона толщиной 0,33 мкм) в токе азота при градиенте температур от 175 до 290 °С со скоростью 10°/мин [Усов, 2001].

## Результаты и их обсуждение

Анализ химического состава ламинариевых и фукусовых водорослей Белого моря показал, что в составе углеводных компонентов преобладает альгиновая кислота — структурный полисахарид, который имеет основное значение при переработке макрофитов (табл. 1, 2).

Таблица 1. Сезонные изменения химического состава ламинариевых водорослей Белого моря *Laminaria saccharina* и *Laminaria digitata*

Дата отбора проб	Массовая доля, % к абсолютно сухому веществу					
	зола	белка	альгиновой кислоты	маннита	йода	ламинарана
<i>Laminaria saccharina</i>						
15.06.02	28,04	—	21,34	21,71	0,10	—
01.07.02	24,60	5,54	20,49	22,07	0,10	6,50
15.07.02	24,51	—	20,30	20,13	0,15	—
01.08.02	19,57	3,70	19,01	20,44	0,10	16,95
15.08.02	20,02	—	19,11	18,28	0,11	—
01.09.02	19,98	3,40	20,02	20,42	0,11	18,09
<i>Laminaria digitata</i>						
15.06.02	30,68	—	22,48	16,52	0,23	—
01.07.02	28,05	7,08	21,87	25,68	0,12	5,40
15.07.02	27,03	—	22,97	23,28	0,15	—
01.08.02	19,18	4,78	22,62	22,95	0,12	10,21
15.08.02	21,27	—	21,63	23,05	0,17	—
01.09.02	18,60	3,59	22,72	21,86	0,12	14,30

В процессе роста и развития водорослей происходят заметные изменения их химического состава: от июня к августу уменьшается содержание минеральных веществ, при этом возрастает количество углеводных компонентов. Наиболее заметные изменения с минеральными веществами происходят у ламинариевых водорослей: их содержание уменьшается от 28–30% в июне до 18–19% в сентябре, что закономерно приводит к возрастанию общего содержания органических веществ в водорослях от 70–72 до 81–82%.

Колебания в содержании минеральных веществ у фукусовых водорослей аналогичны таковым в ламинариевых и составляют 2–3%, показывая общую тенденцию к уменьшению зола с 19–21,5% в июне до 17,9–18,2% в сентябре (см. табл. 2).

В сумме органических веществ наибольший процент приходится на долю альгиновой кислоты, при этом колебания в ее содержании у ламинариевых водорослей незначительны — 2–3% (см. табл. 1), а у фукусовых водорослей, особенно у *A. nodosum*, они носят более выраженный характер и составляют 2–7% (рис. 1).

Полученные данные подтверждают представление о том, что альгиновая кислота накапливается в бурых водорослях в летне-осенний период [Барашков, 1972; Rossel, Srivastava, 1984; Подкорытова, Суховеева, 2002] и именно в это время водоросли являются наиболее ценным сырьем для получения альгинатов.

Бурые водоросли синтезируют значительное количество низкомолекулярных углеводов. Основной из них — многоатомный спирт маннит, выполняющий функцию запасного вещества в синтезе структурных элементов клеточных стенок водорослей [Барашков, 1972]. Содержание маннита в *L. saccharina* и *L. digitata* — показатель довольно стабильный в течение всего летнего сезона с некоторым уве-

личением его концентрации к осени до 20–23% у *L. digitata* и до 19–20% у *L. saccharina* (см. табл. 1). Колебания в содержании маннита в фукусовых водорослях Белого моря незначительны и составляют 1–4% в течение всего летнего сезона.

Таблица 2. Сезонные изменения химического состава фукусовых водорослей Белого моря *Fucus vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum*

Дата отбора проб	Массовая доля, % к абсолютно сухому веществу						
	зола	белка	альгиновых кислот	маннита	йода	ламинарана	фукоидана
<i>Fucus vesiculosus</i>							
01.06.02	19,42	8,58	29,13	9,85	0,018	1,5	13,4
15.06.02	21,02	–	29,38	8,48	0,017	–	–
01.07.02	20,89	7,36	28,85	8,20	0,027	1,8	13,2
15.07.02	23,83	–	28,60	7,60	0,024	–	–
01.08.02	23,14	4,31	29,00	7,23	0,021	1,5	13,3
15.08.02	22,66	–	31,51	6,37	0,022	–	–
01.09.02	21,16	3,66	28,53	5,75	0,020	3,4	16,5
15.09.02	21,20	–	29,19	6,23	0,019	–	–
01.10.02	17,90	–	29,96	7,81	0,018	–	–
<i>Ascophyllum nodosum</i>							
01.06.02	21,53	8,30	30,42	6,58	0,037	2,0	11,4
15.06.02	20,66	–	32,90	6,68	0,033	–	–
01.07.02	23,72	7,39	33,02	6,74	0,037	1,6	10,4
15.07.02	21,10	–	33,80	5,53	0,045	–	–
01.08.02	17,64	5,03	29,46	6,27	0,040	2,7	10,0
15.08.02	19,11	–	31,64	5,10	0,040	–	–
01.09.02	16,20	4,06	32,22	6,17	0,045	5,5	11,5
15.09.02	18,78	–	36,72	7,10	0,045	–	–
01.10.02	18,21	–	33,25	5,85	0,045	–	–

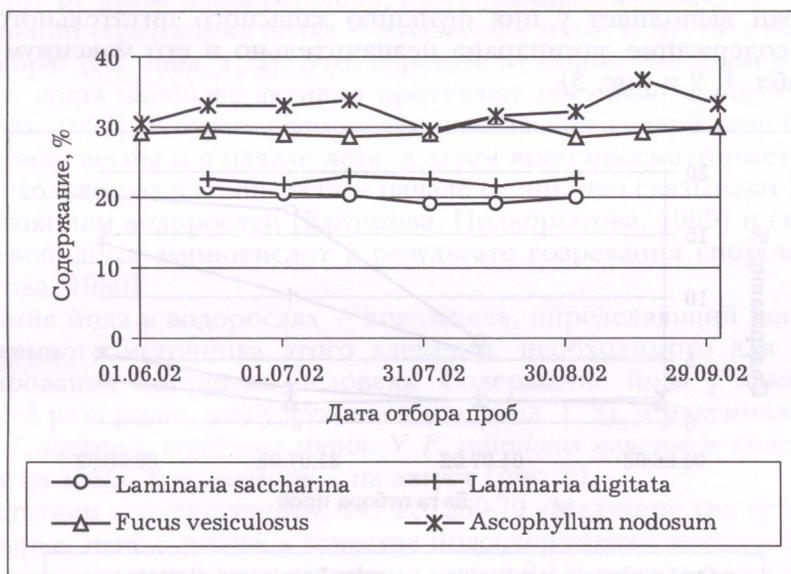


Рис. 1. Сезонные изменения содержания альгиновой кислоты в бурых водорослях Белого моря

У *F. vesiculosus* содержание маннита колеблется в пределах от 5,7 до 9,9%, а у *A. nodosum* — 5,1–7,1% (см. табл. 2). В целом ламинариевые водоросли отличаются более высоким содержанием маннита по сравнению с фукусовыми. В среднем содержание маннита в ламинариевых в 4–5 раз больше, чем в фукусовых (см. табл. 1, 2). При этом отмечается интересная тенденция к увеличению содержания маннита в ламинариях в начале июля, а затем некоторому его снижению к середине июля, что, вероятно, связано с использованием маннита растением для синтеза структурных полисахаридов (рис. 2).

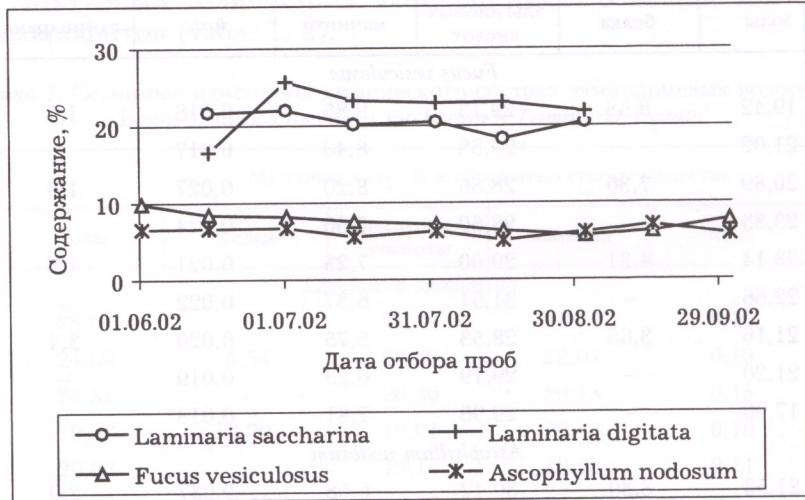


Рис. 2. Сезонные изменения содержания маннита в бурых водорослях Белого моря

В процессе роста и развития бурых водорослей в них накапливается ламинаран, выполняющий функции запасного вещества. Это низкомолекулярный полисахарид, молекулярная масса которого колеблется в пределах 3500–5300 Да. Содержание его в водорослях варьирует от 2 до 20% в зависимости от вида [Звягинцева и др., 1998]. Что касается ламинарана бурых водорослей Белого моря, то его динамика для ламинариевых и фукусовых водорослей одинаково показывает его увеличение к концу лета в 2–3 раза (рис. 3). Больше содержание ламинарана определено у ламинариевых водорослей: к сентябрю его количество у *L. saccharina* достигает 18,1%, у *L. digitata* — 14,3%. В первую очередь это связано с тем, что ламинаран выполняет у них функцию запасного питательного вещества. В фукоидах содержание ламинарана незначительно и его максимум составляет 5,5% (см. табл. 1, 2 и рис. 3).

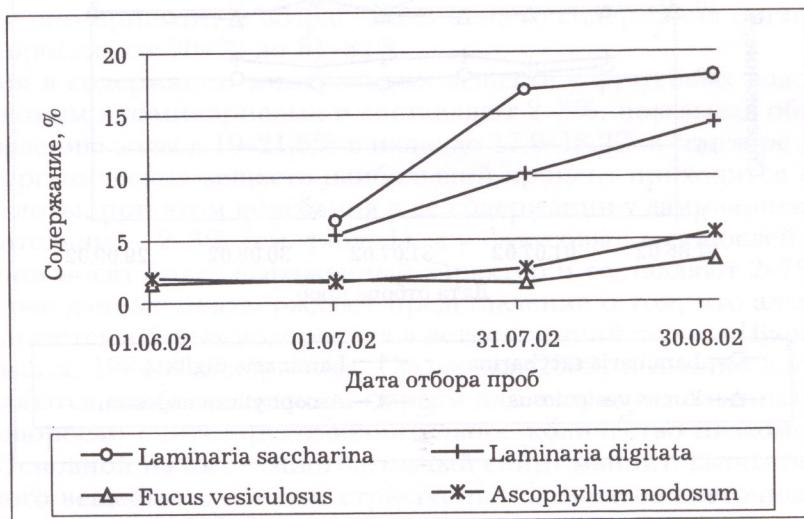


Рис. 3. Сезонные изменения содержания ламинарана в бурых водорослях Белого моря

Фукусовые водоросли в настоящее время интенсивно используются при изготовлении биологически активных добавок (БАД) в связи с тем, что они синтезируют сульфатированные полисахариды, называемые фукоиданами, главным мономером которых является L-фукоза [Painter, 1983]. Эти биополимеры проявляют разнообразную биологическую активность: антикоагулянтную, антивирусную, противовоспалительную, противовоспалительную, противоопухолевую и др. В ламинариевых водорослях содержится 3–4% фукоидана. Более подробно нами было изучено его содержание в фукусовых водорослях, рассматриваемых в качестве основного источника этого ценного полисахарида. В *F. vesiculosus* отмечено более высокое содержание фукоидана (от 13,4 до 16,5%) с некоторым повышением его ближе к осени (рис. 4). В *A. nodosum* отмечено более стабильное содержание этого полисахарида в пределах 10,0–11,5%. Эти данные о содержании фукоидана показывают возможность комплексного использования фукусовых водорослей с целью получения экстракта, содержащего биологически активное вещество – фукоидан в комплексе с другими БАВ.

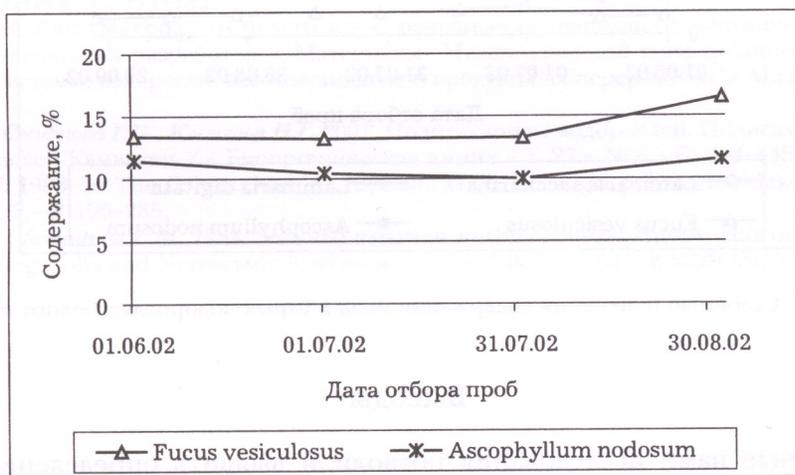


Рис. 4. Сезонные изменения содержания фукоидана в фукусовых водорослях Белого моря

По содержанию белка ламинариевые и фукусовые водоросли Белого моря отличаются друг от друга незначительно, при этом прослеживается общая тенденция в изменении содержания белка – максимум в июне и значительное уменьшение к сентябрю (см. табл. 1, 2). Это, вероятно, связано синтезом белка в весенние месяцы, когда наиболее активно протекают ростовые процессы [Аминина, Подкорытова, 1992]. В бурых водорослях наибольшее содержание белка обнаруживают в конце весны и в начале лета, а затем ярко просматривается его уменьшение в несколько раз в конце лета – начале осени, что связывают с физиологическим состоянием водорослей [Крупнова, Подкорытова, 1985] и снижением содержания свободных аминокислот в результате созревания споронной ткани [Подкорытова, 1980].

Содержание йода в водорослях – показатель, определяющий ценность сырья как естественного источника этого элемента, необходимого для нормального функционирования организма человека. Содержание йода у ламинариевых в среднем в 2–3 раза выше, чем у фукоидов (см. табл. 1, 2), и максимально составляет 0,23% у *L. digitata* в середине июня. У *F. vesiculosus* максимум содержания йода приходится на июль, у *A. nodosum* – на август (рис. 5).

В соответствии с требованиями ФС 42-1289-79 «Медицинская крупка» на водорослевое сырье, используемое в качестве йодсодержащего компонента, содержание йода регламентируется на уровне не менее 0,1% в расчете на сухое вещество. По этому показателю фукусовые водоросли не соответствуют требованиям ФС, так как содержание йода в них колеблется в пределах 0,01–0,04%. Однако вследствие высокого содержания фукоидана ценность этого сырья не вызывает

сомнения, особенно для получения препаратов, содержащих фукоидан и другие биологически активные компоненты, в том числе и йод. Экстракты, полученные из фукусовых Белого моря, показали высокую устойчивость к действию микроорганизмов, высокое содержание микроэлементов, особенно калия, магния, а медико-биологические испытания – возможность их использования в качестве биологически активной добавки [Репина, 2002].

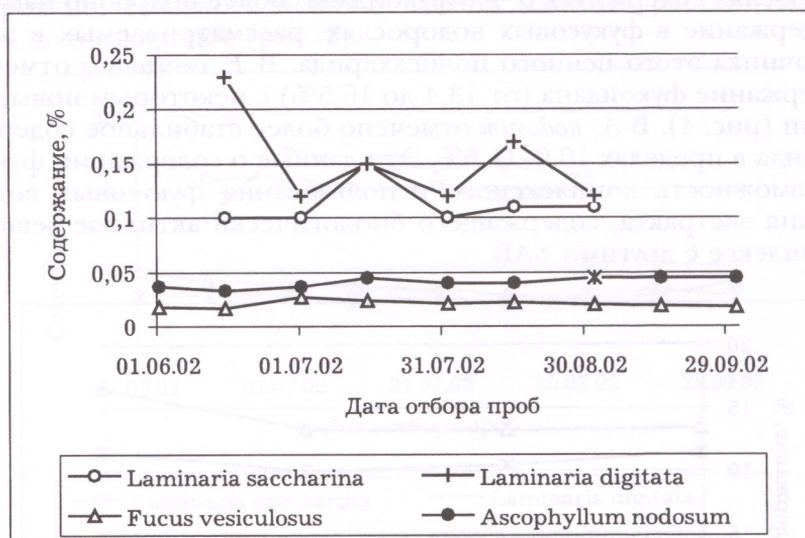


Рис. 5. Сезонные изменения содержания йода в бурых водорослях Белого моря

## Выводы

Проведенные нами исследования позволили выявить определенные закономерности в накоплении биологически активных веществ бурыми водорослями Белого моря в процессе их роста.

Результаты показали, что из всех углеводных компонентов наибольшим количественным изменениям подвержены запасные вещества ламинариевых водорослей – ламинаран и маннит, а содержание альгиновой кислоты и фукоидана претерпевает в течение летнего сезона лишь небольшие колебания.

У фукусовых водорослей изменения содержания запасных веществ носят менее постоянный характер, чем у ламинариевых, что определяется внешними условиями их обитания на литорали по сравнению с таковыми в сублиторали.

Анализ химического состава бурых водорослей Белого моря показал, что они являются ценными источниками альгиновой кислоты, причем в фукусовых водорослях Белого моря альгиновой кислоты обнаружено больше, чем в ламинариевых.

Фукусовые водоросли (*F. vesiculosus* и *A. nodosum*) Белого моря вследствие высокого содержания фукоидана являются перспективным сырьем для получения этого биологически активного полисахарида.

При оценке бурых водорослей Белого моря как сырья для извлечения полисахаридов необходимо учитывать сезонную динамику их химического состава с точки зрения максимального содержания полисахаридов и на основании этих данных устанавливать период добычи.

## Литература

- Аминина Н.М., Подкорытова А.В.** 1992. Сезонная динамика химического состава *Laminaria japonica* Aresh., культивируемой у берегов Приморья // Растительные ресурсы.- Т. 28.- № 3.- С. 137-139.
- Барашков Г.К.** 1972. Сравнительная биохимия водорослей. М.: Пищевая промышленность.- 336 с.
- Возжисская В.Б. и др.** 1971. Промысловые водоросли СССР (справочник). М.: Пищевая промышленность.- 269 с.
- Зягинцева Т.Н., Сова В.В., Бажунина И.Ю., Сундукова Е.В. и др.** 1998. Морские организмы как источники биологически активных полисахаридов, полисахаридгидролаз с уникальной специфичностью их ингибиторов // Химия в интересах устойчивого развития.- № 6.- С. 417-426.
- Крупнова Т.Н., Подкорытова А.В.** 1985. Морфобиологические группы *Laminaria japonica* Aresh. и их биохимические особенности // Растительные ресурсы.- Т. 21.- Вып. 2.- С. 210-216.
- Подкорытова А.В.** 1980. Динамика некоторых свободных аминокислот ламинарии японской в процессе роста и созревания репродуктивной ткани // Исследования по технологии новых объектов промысла. - Владивосток: ТИПРО.- С. 53-57.
- Подкорытова А.В., Суховеева М.В.** 2002. Распределение, химический состав и использование ламинариевых водорослей дальневосточных морей // Материалы Международной конференции "Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки".- М.: Изд-во ВНИРО.- С. 174-182.
- Ретина О.И.** 2002. Макрофиты белого моря: основные направления биохимических исследований и технологических разработок / Материалы Международной конференции "Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки".- М.: Изд-во ВНИРО.- С. 183-186.
- Усов А.И., Смирнова Г.П., Клочкова Н.Г.** 2001. Полисахариды водорослей. Полисахаридный состав бурых водорослей Камчатки // Биоорганическая химия.- Т. 27.- № 6.- С. 444-448.
- Painter T.J.** 1983. In The Polysaccharides; Aspinnall, G.O., Ed. Algal polysaccharides. Academic Press: New York.- V. 2.- P. 195-285.
- Rossel K.G., Srivastava L.M.** 1984. Seasonal variation in the chemical constituents of the brown algae *Macrocystis integrifolia* and *Nereocystis luetkeana* // Can.FBot.- V. 62.- P. 2229-2236.