

Санкт-Петербургский Государственный университет  
Биологический факультет  
Кафедра физиологии и биохимии растений

**Кушнарера Александра Владимировна**

**Сравнительный анализ состава ряда красных макрофитных водорослей  
и оценка их потенциального прикладного значения**

Выпускная квалификационная работа магистра  
(магистерская диссертация)

Работа выполнена на кафедре  
физиологии и биохимии растений  
биологического факультета СПбГУ

Научный руководитель:  
доцент, к.б.н. Тараховская Е.Р.

Санкт-Петербург  
2018

## Содержание

Введение.....	3
Обзор литературы.....	4
1. Белки морских водорослей-макрофитов.....	4
2. Низкомолекулярные метаболиты морских водорослей-макрофитов.....	7
3. Полисахариды красных водорослей.....	11
4. Минеральный состав красных водорослей.....	14
5. Экологические характеристики и промышленное использование беломорских красных водорослей.....	18
Материалы и методы.....	19
1. Объекты исследования.....	19
2. Сбор материала.....	21
3. Определение влагосодержания талломов водорослей.....	21
4. Определение содержания белка в талломах водорослей.....	22
5. Анализ метаболитного профиля талломов красных водорослей.....	22
6. Анализ минерального состава водорослей.....	23
7. Статистическая обработка полученных данных.....	23
Результаты и обсуждение.....	24
1. Содержание сухого вещества в водорослях.....	24
2. Содержание белка в водорослях.....	24
3. Содержание низкомолекулярных метаболитов в водорослях.....	26
4. Содержание минеральных элементов в водорослях.....	30
Выводы.....	35
Список использованной литературы.....	37

## **Введение**

Морские макрофитные водоросли представляют собой ценный биологический ресурс, в настоящее время активно используемый в различных отраслях промышленности. В пищевой промышленности водоросли используют для непосредственного употребления в пищу и получения специфических пищевых веществ и добавок, в фармацевтике – для получения активных и вспомогательных компонентов медикаментов и биологически активных добавок для обогащения рациона, в сельском хозяйстве – для производства удобрений и кормовых добавок.

Ценность макроводорослей как пищевых продуктов и источников хозяйственно полезных веществ определяется их биохимическим составом – содержанием основных макро- и микронутриентов (белки, аминокислоты, углеводы, минеральные вещества), составом отдельных групп соединений (напр., жирных кислот у бурых водорослей), наличием уникальных для данной систематической группы компонентов (специфические полисахариды – агары и каррагинаны в красных водорослях, альгинаты в бурых водорослях; уникальный запасной продукт красных водорослей – флоридозид).

Одной из наиболее интересных таксономических групп водорослей, имеющих значительный прикладной потенциал, являются представители отдела Rhodophyta (красные водоросли). В настоящее время эти водоросли составляют важную часть рациона жителей Юго-Восточной Азии (Япония, Китай, Филиппины) и некоторых европейских стран (Норвегия, Исландия), где употребляются и ценятся наравне с морепродуктами животного происхождения. В то же время, прикладной потенциал красных макрофитов Белого моря детально не изучен и очень ограниченно реализован. Доля России в мировом производстве водорослей составляет менее 1%, и большая часть объёмов производства приходится на Дальневосточный бассейн. Основная доля производства и потребления водорослей приходится на страны Юго-Восточной Азии и Североатлантического бассейна. При продолжающемся на данный момент приросте населения планеты и прогнозируемом дефиците продуктов питания и иного сырья, поиск новых доступных источников нутриентов становится одной из первоочередных задач биологической науки.

Цель настоящего исследования – оценить прикладной потенциал красных водорослей, произрастающих в Белом море.

Для достижения данной цели, были сформулированы следующие задачи:

1. Собрать и проанализировать литературные данные по химическому составу красных водорослей и использованию получаемых из них веществ и продуктов;
2. Провести биохимический анализ ряда красных водорослей Белого моря по следующим параметрам: содержание общего и растворимого белка, спектр и

относительное содержание специфических низкомолекулярных метаболитов, содержание ключевых макроэлементов и металлов.

3. На основании полученных данных выявить виды красных водорослей, представляющие наибольший интерес для потенциального прикладного использования.

## **Обзор литературы**

### **1. Белки морских водорослей-макрофитов**

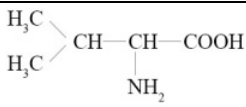
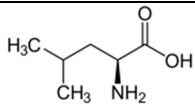
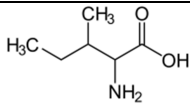
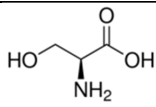
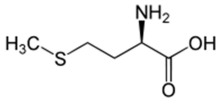
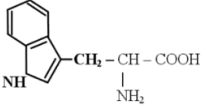
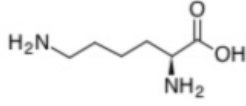
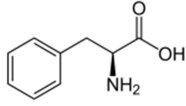
Белки являются обязательным биохимическим компонентом любого живого организма, включая морские макрофитные водоросли. Содержание белка в талломах морских макрофитов варьирует в пределах от 2 до 40% в зависимости от систематического положения водоросли, возраста таллома, условий произрастания, сезона и т.д. (Титлянова, 2011). Максимальное содержание белка обнаруживается в молодых талломах красных водорослей, в то время как бурые макрофиты характеризуются относительно низким значением этого параметра (Fleurence, 1999). Содержание и состав белков зелёных водорослей сходны с таковыми в зелёных частях наземных растений (Burtin, 2003).

Концентрацию белка часто рассчитывают через т.н. белковый коэффициент, измеряя содержание общего азота (Касьянов, 1998). Стандартно принятая величина белкового коэффициента составляет 6.25, однако на практике у многих водорослей этот показатель оказывается ниже за счёт повышенного содержания аминокислот с высокой массовой долей азота (аргинин, лизин, аспарагин, глутамин). У 19 исследований тропических видов были установлены коэффициенты: 4.59 – для красных водорослей, 5.13 – для зелёных и 5.38 – для бурых (Lourenço, 2002).

Белки морских макрофитов представлены преимущественно мембранными белками, компонентами цитоскелета, ферментами (до 50% белкового вещества составляет ключевой фермент темновой фазы фотосинтеза – рибулозобисфосфаткарбоксилаза/оксигеназа). Также белок присутствует в составе клеточных стенок бурых и красных водорослей. Большая часть белков водорослей растворима в воде, также присутствует щелочерастворимая белковая фракция.

Промышленная (в частности, пищевая) ценность белка, в первую очередь, определяется сбалансированностью его аминокислотного состава и присутствием значительных количеств незаменимых аминокислот (тех аминокислот, которые не синтезируются в организме человека) (Табл. 1).

**Таблица 1. Незаменимые аминокислоты**

<b>Валин</b>	<b>Лейцин</b>	<b>Изолейцин</b>	<b>Треонин</b>
			
<b>Метионин</b>	<b>Триптофан</b>	<b>Лизин</b>	<b>Фенилаланин</b>
			

В составе белков водорослей доминируют 16 аминокислот (Титлянов, Титлянова, 2001): аланин, аргинин, аспарагиновая кислота, валин, гистидин, глицин, глутаминовая кислота, лейцин, лизин, метионин, пролин, серин, тирозин, треонин, цистеин, фенилаланин, из которых 8 являются незаменимыми (Табл. 1). При этом разные отделы водорослей между собой по качественному аминокислотному составу существенно не различаются (Титлянова, 2011).

Некоторые виды водорослей содержат специфические, уникальные для них белки, которые используются в настоящее время или планируются к использованию в разных отраслях промышленности. Например, бурые водоросли (*Saccharina latissima* и родственные виды) ценятся за содержание белковых соединений, связанных с йодом (легкоусвояемая форма этого элемента).

### **Особенности содержания и состава белков красных водорослей**

В настоящее время особенности белкового состава красных водорослей изучены лишь на примере ограниченного количества видов – преимущественно, это широко используемые в пищевой промышленности дальневосточные виды порядка *Palmariales*, в частности, *Palmaria palmata*, и виды рода *Porphyra* порядка *Bangiales* (Клочкова, 1997). В то же время, многочисленные виды красных водорослей, в изобилии встречающиеся в российских морях бассейна Северного Ледовитого океана (особенно, водоросли с трихальной и гетеротрихальной структурой таллома) зачастую практически не исследованы.

По сравнению с другими морскими макрофитами, представители отдела *Rhodophyta* отличаются повышенным содержанием белка – до 47% от сухой массы вещества, против 15% и менее у наиболее используемых бурых водорослей и 26% у зелёных (Fleurence, 1999) (Табл. 2).

**Таблица 2. Содержание белка в некоторых видах водорослей, используемых в пищевой промышленности (Fleurence, 1999)**

Вид водоросли	Rhodophyta		Chlorophyta		Phaeophyta	
	<i>Palmaria palmata</i>	<i>Porphyra tenera</i>	<i>Ulva lactuca</i>	<i>Ulva pertusa</i>	<i>Laminaria digitata</i>	<i>Ascophyllum nodosum</i>
Содержание белка, % сух. массы	8-35	33-47	10-21	20-26	8-15	3-15

Содержание белка зависит от сезона сбора водорослей и от возраста талломов. Например, установлено, что в талломах *Chondrus armatus* в июне содержится наименьшее количество белка (8.5% сухой массы), а в сентябре – наибольшее (11% сухой массы).

В белках красных водорослей обнаружено больше лизина и аргинина, чем в белках зелёных и бурых водорослей (Lourenço et al., 2002). Исследования химического состава водорослей порядка *Palmariales*, произрастающих в районе Камчатки, показали, что содержание незаменимых аминокислот в них составляет 41.3% от общей массы белка, что свидетельствует о высокой пищевой и биологической ценности белков этих водорослей (Клочкова, 1997). Однако необходимо отметить, что пищевую ценность белковой продукции определяет не только содержание белка как таковое, но и другие показатели, к примеру, усвояемость и сбалансированность белка. Усвояемость часто выражают через коэффициент усвоения белка – показатель, учитывающий аминокислотный состав и полноту переваривания белка (Касьянов и др., 1998). Наиболее ценными с точки зрения усвояемости являются животные белки: усвояемость яичного белка принята как 1.0. У пальмариевых водорослей и представителей рода *Porphyra* этот показатель имеет относительно низкое значение и составляет 0.56. Низкий коэффициент усвоения белка этих водорослей объясняется наличием в составе белкового вещества гликопротеинов, устойчивых к действию пищеварительных ферментов – пепсина и панкреатина (Fleurence, 1999).

Несмотря на относительно невысокую усвояемость белка красных водорослей, его высокое содержание и более полноценный и сбалансированный, по сравнению с другими растительными белками, аминокислотный состав делает красные водоросли ценным источником этого макронутриента. Коэффициент сбалансированности аминокислотного

состава (КСАС или U) численно характеризует сбалансированность незаменимых аминокислот по отношению к физиологически необходимой норме (эталону) (Касьянов, 1998). Наибольшую биологическую ценность имеют белки с показателем сбалансированности, близким к 1.0 – такой показатель имеет яичный белок. У растительных белков этот показатель колеблется от 0.66 (бобовые) до 0.57 (некоторые злаковые). В белке *Palmaria palmata* отмечено содержание некоторых незаменимых аминокислот (лейцин, валин, метионин) близкое к таковому у овальбумина (Fleurence, 1999).

Помимо значительной пищевой ценности, некоторые специфические белки красных водорослей могут использоваться и в других отраслях промышленности. Систематическим признаком красных водорослей является наличие фикобилипротеинов – вспомогательных фотосинтетических пигментов белковой природы. В клетках водорослей фикобилины агрегированы в специфические структуры (фикобилисомы) и связаны с тилакоидными мембранами (Стадничук, Тропин, 2017). Фикобилины различаются по молекулярной массе (134-273 кДа) и изоэлектрической точке белковой части – рК варьирует в пределах 4.08-4.68 (Aráoz, 1998). Фикобилины обладают потенциалом для использования в качестве пищевых красителей – в настоящее время ведутся работы по отработке технологии получения насыщенного и стойкого экстракта этих белковых пигментов (Лось, 2003). В клеточных стенках красных водорослей присутствуют лектины – разнообразные по своей химической структуре белки, обладающие способностью к связыванию с моно- и олигосахаридами (Титлянов, Титлянова, 2011). Например, из красной водоросли *Griffitsia pacifica* был выделен лектин гриффитсин, длиной 121 аминокислотный остаток. Лектины способствуют агглютинации эритроцитов и повышению митотической активности отдельных субпопуляций эритроцитов, благодаря чему возможно их применение в медицине – в борьбе с вирусными и гематологическими заболеваниями, а также при иммунодефицитных состояниях (Какарека, 2007).

## **2. Низкомолекулярные метаболиты морских водорослей-макрофитов**

Основные низкомолекулярные метаболиты – это органические кислоты, свободные аминокислоты, свободные жирные кислоты, моно- и дисахариды и сахароспирты; многие из них являются общими для всех систематических групп живых организмов, однако встречаются и вещества, уникальные для морских макрофитов и отдельных их таксонов. Часть из них является промежуточными звеньями и продуктами процессов конститутивного метаболизма: фотосинтеза, дыхания, синтеза структурных веществ (к примеру, полимеров клеточной стенки) и запасных веществ.

Свободные аминокислоты, как элементы метаболизма белков, присутствуют во всех водорослях, однако у некоторых видов накапливаются в большом количестве. Например, в бурой водоросли *Laminaria* обнаружена глутаминовая кислота в концентрации более 2 г/100 г сырой массы (Аминина, 2007).

В качестве продуктов фотосинтеза и промежуточных звеньев биосинтеза полисахаридов (запасных, структурных компонентов клеточной стенки и т.д.) в водорослях накапливаются свободные низкомолекулярные углеводы (сахароза, фруктоза, мальтоза). Первичным продуктом фотосинтеза у всех таксонов служит глюкоза, но этот моносахарид редко накапливается в клетках, быстро расходуясь на формирование запасных продуктов. Помимо сахаров, в роли запасных питательных веществ могут выступать спирты-полиолы (например, маннит – доминирующий метаболит в талломах бурых водорослей) и липиды (Tarakhovskaya et al., 2017). Маннит и другие полиолы применяются в качестве подсластителей в функциональном питании больных диабетом, также маннит находит применение в медицине в препаратах-кровезаменителях (Воскобойников, 1998).

Как правило, морские макрофиты содержат относительно небольшое количество липидов, однако некоторые виды синтезируют отдельные группы полиненасыщенных жирных кислот, которые являются важными и незаменимыми компонентами в питании человека. Многие из этих жирных кислот не синтезируются в организмах представителей других таксонов, и гетеротрофные гидробионты, служащие источником полиненасыщенных жирных кислот в рационе человека, сами получают их из морских водорослей. Например, полиненасыщенные жирные кислоты Омега-3-6-9 накапливаются в тканях некоторых промысловых рыб (лосося, форели), однако в организме рыбы не синтезируются – лососёвые получают данные жирные кислоты с пищей, в которую входят водоросли. Разные таксономические группы макрофитов существенно различаются по составу полиеновых жирных кислот. В Rhodophyta встречаются преимущественно C20-жирные кислоты (до 70% составляет эйкозапентаеновая кислота, содержащая 5 двойных связей), тогда как для зеленых водорослей характерно присутствие C16-кислот, а в бурых водорослях обнаружено значительное количество стеариновой кислоты (18:4 ω-3) (Васьковский, 1998).

Из низкомолекулярных вторичных метаболитов в макрофитах в значительных количествах содержатся стероиды, изопреноидные и фенольные соединения, а также их галогенпроизводные (Воскобойников и др., 1998; Лемешева и др., 2017; Tarakhovskaya et al., 2017). Рост и развитие водорослей, как и высших растений, регулируется



фитогормонами - эти вещества и промежуточные продукты их биосинтеза также обнаружены в водорослях (Тараховская и др., 2007; Киселева и др., 2012).

Вследствие высокого содержания в водорослях разнообразных низкомолекулярных метаболитов, экстракты из морских макрофитов находят практическое применение и исследуются на предмет использования в качестве медицинских препаратов и пищевых добавок для обогащения рациона. Например, экстракты ламинариевых водорослей описаны как богатые соединениями иода, сахароспиртами и свободными аминокислотами; отмечена их противоопухолевая, антимикробная и гемолитическая активность (Вишневская и др., 2001; Имбс и др., 2009).

### **Особенности метаболитного профиля красных водорослей**

**Свободные аминокислоты.** В экстрактах красных водорослей побережья Японии найдено 14 свободных протеиногенных аминокислот, содержание которых может составлять до 54% от общего содержания азотистых веществ (Кадникова, 2012). В пальмариевых водорослях содержание свободных аминокислот составляет 9.1-9.7 мг/100 г сухой массы (Титлянов, 2011). В отличие от зеленых водорослей, в красных водорослях в значимых количествах присутствуют такие аминокислоты как цитруллин, гистидин, метионин, орнитин и s-гидроксиметил-гомоцистеин, а от бурых – цитруллин и s-гидроксиметил-гомоцистеин (Титлянов, 2011). Как качественный, так и количественный состав свободных аминокислот в отдельных случаях видоспецифичен. Например, в работе Тагаки с соавт. было показано, что *Neodilsea yendoana* в значительных количествах содержит цитруллин (40.7 мг/100 г сух. массы), таурин и аланин, *Chondria crassicaulis* – d-цистеиновую кислоту (57.4 мг/100 г) и хондрин, *Laurencia nipponica* – фенилаланин (1.9 мг/100 г) и тирозин (1,1 мг/100 г), а *Gracilaria vermiculophylla* – аргинин (Takagi et al., 1967).

Некоторые непротеиногенные аминокислоты, содержащиеся в талломах Rhodophyta, находят самостоятельное применение в пищевой и фармацевтической промышленности. Бета-аланин используется в качестве альтернативы и дополнения гормональной заместительной терапии у женщин в постменопаузе (Овсянникова, 2013), а также как компонент спортивного питания, повышающий результативность при физической нагрузке за счёт ускорения восстановления мышц (Saunders et al., 2012). Таурин, содержание которого в некоторых пальмариевых достигает 1.1 г/100 г (Кадникова, 2012), благодаря своим множественным органопротекторным эффектам, применяется в медицине в комплексной терапии многих состояний, в том числе метаболического

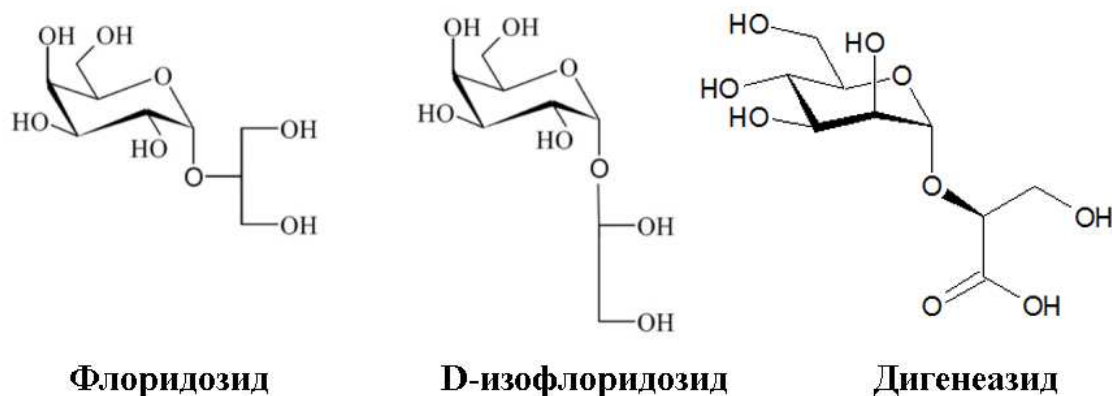
синдрома (Мановицкая, 2011), сахарного диабета 2 типа (Стаценко, 2014) и жировых перерождений печени (Разводовский, 2004).

**Сахара и спирты.** В качестве запасных питательных веществ в клетках красных водорослей, помимо багрянкового крахмала (см. раздел «Полисахариды красных водорослей»), накапливаются низкомолекулярные сахара и сахароспирты (полиолы). Основные сахароспирты красных водорослей – дульцит (получивший название от слова «dulce», обозначающего пальмарию и пищевой продукт из неё) и сорбит (Karsten et al., 1990). Как продукт фотосинтеза представлена сахароза, однако в количествах, близких к таковым у высших растений, этот дисахарид не накапливается. В качестве промежуточных продуктов биосинтеза полимеров клеточной стенки – сульфатированных полисахаридов – в тканях Rhodophyta часто в значительных количествах присутствует галактоза и ее производные (Karsten et al., 2003; Eggert, 2010).

В представителях всех порядков Rhodophyta, за исключением пор. Ceramiales, обнаружен флоридозид – 2-0-D-галактопиранозилглицерол, а также его разновидности L-флоридозид и D-изофлоридозид (Рис. 1) (Karsten et al., 1993). В организмах Rhodophyta флоридозид выполняет функции запасного питательного продукта, осморегулятора и антиоксиданта (предотвращает выделение водорослями  $H_2O_2$  в условиях повышенной температуры). Особенно высокое содержание флоридозида отмечено у водорослей, произрастающих в условиях повышенной солёности, что связано с ролью флоридозида в качестве осморегулятора (Ekman, 1991; Reed, 1985). У представителей порядка Bangiales (р. Porphyra, Bangia) содержание флоридозида в сухом веществе может оставлять более 30% (Титлянов, 2001). В клинических медицинских исследованиях у данного вещества обнаружен иммуностимулирующий эффект – показана активность флоридозида в качестве активатора каскада комплемента (Courtois et al., 2008), противовоспалительного агента, отмечен гипохолестеринемический эффект (Lapidot, 2010). Противовоспалительный эффект флоридозида на микроглиях может быть полезен при лечении нейродегенеративных заболеваний, таких как болезни Альцгеймера, Хантингтона, Паркинсона (Kim et al., 2013).

Установлено, что коралловые полипы-рифообразователи, произрастающие в симбиозе с некоторыми красными водорослями, более устойчивы к действию некоторых абиотических факторов, таких как повышение солёности и температуры, и что эта устойчивость объясняется выделением водорослями флоридозида. Вероятно, в будущем трансгенные формы водорослей с повышенным содержанием флоридозида будут использованы для сохранения рифовых сообществ (Ochsenkühn et al., 2017).

**Рис. 1. Специфические углеводные метаболиты красных водорослей**



Представители порядка Ceramiales синтезируют и накапливают химически близкое к флоридозиду соединение — дигенеазид ( $\alpha$ -D-маннопиранозил-(1-2)-глицерат), по-видимому, выполняющее схожие функции (Рис. 1). Содержание дигенеазид в талломах Ceramiales обычно меньше, чем флоридозид в представителях других порядков, и составляет 1-2.2% от сухой массы вещества (Kirst, 1980).

**Свободные жирные кислоты.** В красных водорослях доминируют C20-полиненасыщенные жирные кислоты, чаще всего эйкозапентаеновая кислота (20:5  $\omega$ -3), которая может составлять свыше 70% от суммы жирных кислот. Некоторые виды рода *Gracilaria* характеризуются высоким уровнем арахидоновой кислоты (20:4  $\omega$ -6) – более 50% от общего содержания жирных кислот (Васьковский, 1998).

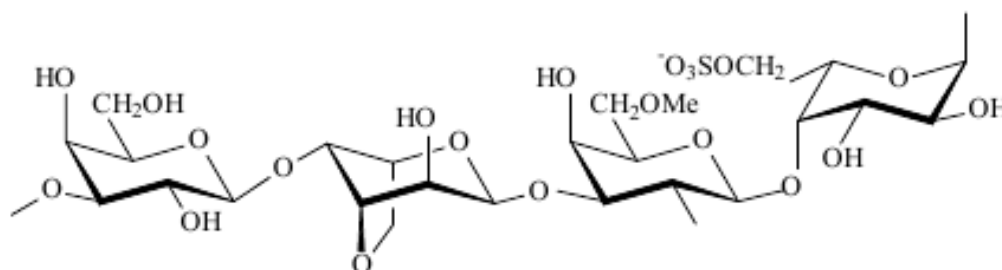
### **3. Полисахариды красных водорослей**

В талломах Rhodophyta происходит синтез и накопление полисахаридов, как в качестве запасных продуктов, так и структурных компонентов – составных частей клеточных стенок. В качестве основного запасного питательного вещества накапливается полимер глюкозы, сходный по строению с крахмалом высших растений (1,4-1,6- $\alpha$ -глюкан), получивший название багрянкового крахмала. От крахмала высших растений багрянковый крахмал отличается большим количеством и длиной боковых цепей, из-за чего сравнивается некоторыми авторами с гликогеном (Титлянов, 2011). Частота ветвления багрянкового крахмала имеет значение 4.8, что выше, чем у амилопектина картофеля (4.07) и близко к таковому у амилопектина кукурузы (4.77) (Yu, 2002). В отдельных видах Rhodophyta (представителях порядка Bangiales) обнаружена амилзоподобная фракция багрянкового крахмала (McCracken, 1981). Содержание багрянкового крахмала (как и других полисахаридов) варьирует в зависимости от вида водоросли, сезона, светового режима и условий минерального питания (в частности,

поступления фосфора). В темноте наблюдается деградация багрянкового крахмала (Ekman, 1991).

Основную массу полисахаридов Rhodophyta составляют сульфатированные полисахариды клеточных стенок, объединённые общими названиями «агары» и «каррагинаны». Эти вещества являются линейными полимерами галактозы и её производных ( $\beta$ -1-4-галактаны). Агары формируются на основе L-галактозы, а каррагинаны – на основе D-галактозы. Биосинтез галактанов начинается с синтеза регулярного полимера галактозы с последующими модификациями галактозных остатков - сульфатированием, метилированием, пируватированием (Усов, 2001). Вследствие этого, помимо галактозы, в составе полимера появляются такие мономеры как 3,6-ангидро-L-галактопираноза и 6-сульфат-L-галактопираноза. Как правило, готовый полисахарид состоит из структурно повторяющихся олигомерных цепей, звенья которых отличаются природой заместителей – примером такого полисахарида из класса агаров может служить порфиран (Рис. 2). В редких случаях полисахарид полностью представляет собой регулярный полимер (например, агароза) (Усов, 2001). На Рис. 3 представлены несколько разновидностей каррагинанов.

**Рис. 2. Структура порфирана (Усов, 2001)**

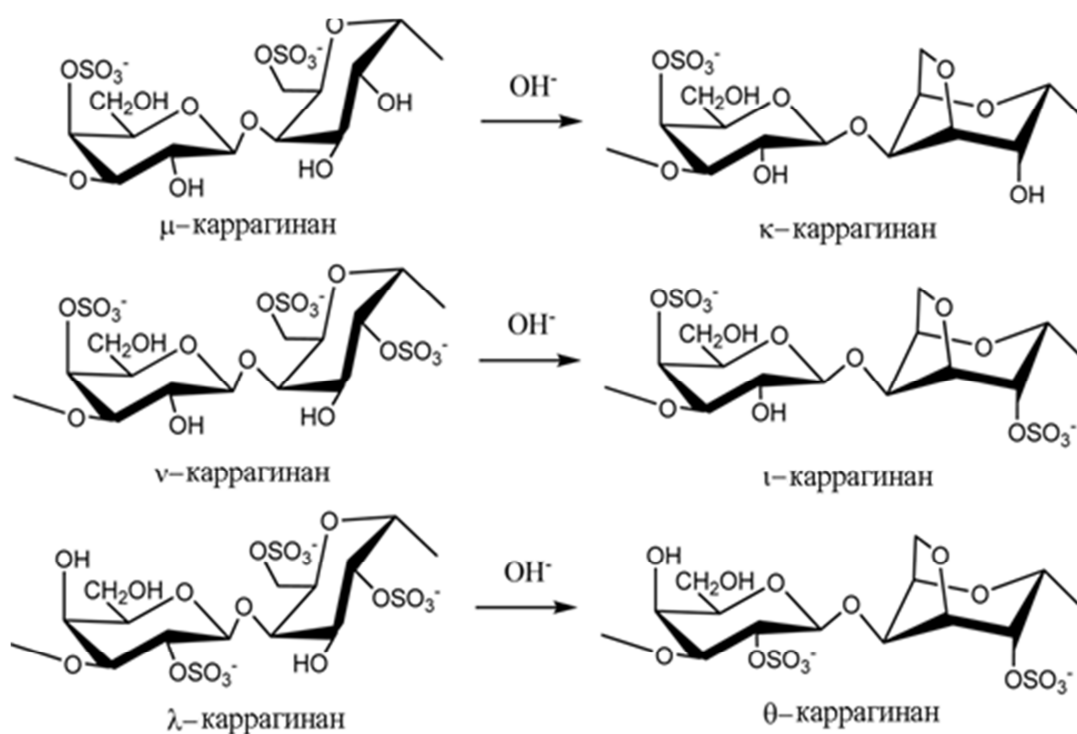


Уникальные по своей структуре полисахариды найдены в красных водорослях порядка Corallinales, за что получили название «кораллины». Отличительной особенностью кораллинов является сильно повышенное, по сравнению с другими галактанами, количество заместителей, таких как метоксигруппы и сульфатные группы, а также присутствие в макромолекулярной цепи остатков  $\beta$ -D-ксилопиранозы (Cases, 1992).

Специфической характеристикой сульфатированных полисахаридов клеточных стенок красных водорослей является способность к формированию гелей при взаимодействии с водой. Способность к студнеобразованию и прочность гелей зависит от температуры, pH среды, а также от типа и концентрации гелеобразующего вещества

(Павлович, 2018). Каррагинаны являются более слабыми гелеобразующими веществами, чем агары, однако в присутствии ионов  $\text{Ca}^{2+}$  они также образуют прочные гели. На гелеобразование оказывает влияние и состав заместителей в полимере. У полисахаридов группы агара наиболее прочные гели формирует агароза (несульфатированный полимер), а сульфатирование приводит к ослаблению гелеобразующих свойств вплоть до их полного исчезновения (Усов, 2001).

**Рис. 3. Повторяющиеся дисахаридные фрагменты разных типов каррагинанов и их трансформации при щелочной обработке (Jiao et al., 2011).**



Агары и каррагинаны – наиболее изученные и широко применяемые в промышленности вещества, получаемые из Rhodophyta. Благодаря своим особым свойствам они находят широкое применение в пищевой, фармацевтической промышленности и биотехнологии.

В пищевой промышленности полисахариды группы агара используются как загустители, стабилизаторы и желирующие вещества, в качестве альтернативы или наряду с желирующими веществами животного происхождения (желатин). В России агар зарегистрирован в качестве пищевой добавки E-406. В фармацевтической промышленности агар используется в качестве связующего и вспомогательного вещества для медикаментов (таблеток, капсул, мягких лекарственных форм). Способность агара к набуханию и усилению перистальтики при приёме внутрь позволяет применять это

вещество в качестве слабительного средства. В биотехнологии агар средней степени очистки применяется в качестве компонента твёрдых питательных сред (бактериологический), а высокоочищенная агароза – для приготовления агарозных гелей, в т.ч. для ДНК-электрофореза.

Каррагинан зарегистрирован в России в качестве пищевой добавки E-407. Как и агар, каррагинан используется в качестве стабилизатора, а также влагоудерживающего агента, главным образом в мясных продуктах (Закревская, 2014).

Галактаны Rhodophyta не перевариваются в организме большинства людей, однако обнаруживают различные положительные эффекты при употреблении человеком в пищу. Являясь пищей для обитателей микрофлоры кишечника, они, как и другие пищевые волокна, выступают в качестве пребиотиков (Евмешкина, 2017). В настоящее время известен широкий спектр биологической активности сульфатированных полисахаридов, в том числе противоопухолевая – за счёт подавления образования метастазов (Coombe, 1987), мягкая антикоагулянтная без существенного повышения риска кровотечений (Shanmugam, 2000). Также эти вещества оказывают различное влияние на иммунный ответ – как стимулирующее, так и депрессирующее (Соколова, 2012).

#### **4. Минеральный состав красных водорослей**

Морские макрофиты получают все необходимые для жизнедеятельности элементы из морской воды. Содержащиеся в воде неорганические вещества поглощаются, усваиваются и используются организмами водорослей, формируя их минеральный состав. Для каждого представителя морских макрофитов этот состав уникален и зависит от условий окружающей среды. Хотя отдельные особенности минерального состава водорослей могут иметь привязку к таксономическому положению вида (к примеру, больше всего иода, как правило, накапливают бурые водоросли, Бруевичи др., 1993; Аминина, 2005), однако, в целом, содержание отдельных макро- или микроэлементов нельзя считать систематическим признаком. Исследования показывают повышенное, по сравнению с высшими растениями, содержание в некоторых водорослях как макро-, так и микроэлементов элементов (Rupérez, 2002; MacArtain et al., 2007) (Табл. 3).

**Калий и натрий.** Для жизнедеятельности организма важно относительное содержание ионов калия и натрия во внешней среде и внутри клеток. Во всех группах морских макрофитов встречаются виды с высоким содержанием натрия, высококалиевые виды (соотношение калия и натрия доходит до 3:1) и виды с примерно равным содержанием калия и натрия. Зачастую содержание калия в Rhodophyta может в несколько раз превышать таковое в высших растениях с высоким содержанием калия (Табл. 3),

однако соотношение натрия и калия в них снижено за счёт присутствия натрия (в высших наземных растениях натрия, как правило, практически отсутствует) (MacArtain et al., 2007). Высоким относительным содержанием калия отличаются, к примеру, *Gracillaria corticata* и *Acanthophor aspecifera* (Sivakumar, Arunkumar, 2009). Подобные водоросли представляют интерес с точки зрения диетологии, так как нарушение соотношения натрия и калия в рационе многих жителей развитых стран увеличивает риск кардиологических нарушений (Рунихин, Порядин, 2011).

**Таблица 3. Содержание некоторых макро- и микроэлементов в красных водорослях и высших растениях (MacArtain et al., 2007).**

Объект		Содержание элементов, мг/100 г сыр. массы							
		Кальций	Калий	Магний	Натрий	Медь	Железо	Иод	Цинк
Красные водоросли	<i>Porphyra umbilicalis</i>	34.2	302.2	108.3	119.7	0.1	45.6	70.0	1.6
	<i>Palmaria palmata</i>	148.8	1169.9	97.6	225.2	0.4	12.8	10.2	0.3
	<i>Chondrus crispus</i>	373.8	827.5	573.8	1572.5	0.1	6.6	6.1	-
Высшие растения	Шпинат (листья)	170.0	500	54.0	140.0	0.0	2.1	2.0	0.7
	Бананы (плоды)	6.0	400	34.0	1.0	0.1	0.3	8.0	0.2
	Арахис (плоды)	60.0	670	210.0	2.0	1.0	2.5	20.0	3.5

**Кальций и магний.** Содержание кальция и магния в Rhodophyta даже в представителях одного вида варьирует в очень широких пределах – соответственно, 330-1200 и 170-730 мг/100 г сыр. массы (Pereira, 2011), в то время как в наиболее богатых этими элементами высших пищевых растениях найдено до 380 мг/100 г магния (некоторые виды орехов и бобовых) (Быстрова, 2014) и до 325 мг кальция (петрушка и другие листовые овощи) (Пасиешвили, 2015).

По содержанию кальция резко выделяются виды порядка Corallinales, которые способны накапливать в талломах, членистых или корковидных, нерастворимые соли

кальция (образуют обызвествлённые слоевища). Вместе с солями кальция в талломах кораллиновых водорослей концентрируется и карбонат магния в количестве от 7% до 30% нерастворимого минерального компонента (Borowitzka, 1974). Отмечено изменение минерального состава кораллиновых водорослей в связи с глобальными изменениями окружающей среды, такими как закисление океана – при повышении концентрации CO<sub>2</sub> в морской воде в обызвествлённых слоевищах уменьшается соотношение магния и кальция (McCoy, Kamenos, 2015).

Наряду с калием магний играет важную роль в функционировании нервной и сердечно-сосудистой систем, его дефицит способствует возникновению неврологических и кардиологических заболеваний (Котова, Рябоконт, 2012). На сегодняшний день целесообразной считается фармакологическая коррекция дефицита калия и магния с применением L-аспарагинатов этих элементов (Спасов, 2011). Учитывая тот факт, что во многих Rhodophyta в больших количествах присутствует свободная L-аспарагиновая кислота (см. раздел «Низкомолекулярные метаболиты морских водорослей-макрофитов»), водоросли с высоким содержанием магния можно рассматривать как продукты, эффективные для коррекции дефицита этого элемента.

Установлено, что, несмотря на относительно высокое содержание магния в некоторых видах Rhodophyta, зелёные и бурые водоросли выступают как лучшие источники этого элемента в связи с тем, что магний из Rhodophyta хуже поглощается организмом (Nakamura, 2012).

**Иод.** Как правило, в красных водорослях иода накапливается больше, чем в зелёных, но меньше, чем в бурых (Платонов, Ларина, 2016). Однако встречаются представители Rhodophyta с относительно высоким содержанием иода – в талломах *Ptilota plumosa* и *Phyllophora brodiaei* обнаружены количества иода, сравнимые с таковыми у ламинарий – до 0.3-0.5% сырой массы (Виноградов, Бергман, 1938).

**Сера.** Основная часть серы присутствует в Rhodophyta в составе сульфатированных полисахаридов (см. раздел «Полисахариды красных водорослей»), за счёт присутствия которых содержание серы в красных водорослях выше, чем в представителях других таксономических групп водорослей. Также сера содержится в составе аминокислот и присутствует в клетке в виде свободных сульфат-анионов. Содержание серы может достигать 1% сухой массы вещества красных водорослей (Усов, 2011). Литературные данные по содержанию серы в красных водорослях на настоящий момент крайне немногочисленны и затрагивают, как правило, лишь отдельные группы серосодержащих соединений (аминокислоты, сульфатированные полисахариды).



**Железо.** Как и у высших растений, в водорослях железо участвует в синтезе хлорофилла и формировании фотосинтетического аппарата. В экспериментах по анализу красных водорослей, растущих в среде с низким содержанием железа (Marquadt, 1999), показаны значительные изменения как внутриклеточных структур, так и биохимического состава объектов по сравнению с растущими в среде с достаточным количеством железа. В частности, отношение фикоэритрина к фикоцианину уменьшалось с 2,1 до 1,5. Таким образом, неблагоприятные условия минерального питания по этому элементу могут привести к снижению содержания других ценных компонентов в талломах красных водорослей.

Содержание железа в зелёных частях высших растений обычно не превышает 7 мг/100 г сыр. массы (Быстрова, 2014), в то время как в отдельных видах Rhodophyta этот показатель может достигать 45 мг/100 г (MacArtain et al., 2007). Введение в рацион продуктов из красных водорослей может способствовать увеличению содержания железа в пище, однако при этом следует учитывать, что Rhodophyta зачастую содержат большое количество кальция (см. выше), препятствующего усвоению железа (Ших, 2006).

**Фосфор.** Фосфор входит в состав большого числа первичных метаболитов: липидов клеточных мембран, белков, нуклеотидов; также в любой клетке присутствуют свободные фосфат-ионы. Содержание фосфора в среде обитания водорослей оказывает влияние на множество физиологических процессов и биохимических показателей, среди которых рост водоросли, фотосинтез, темновое дыхание (Чербаджи, 2010), содержание сульфатированных полисахаридов (Yongjian, 2006; Chopin et al., 1995) и т.д.

Несмотря на большое количество исследований по культивированию водорослей в средах, различных по содержанию фосфора, в литературе данные о содержании этого элемента в талломах макрофитов, растущих в естественной среде, практически отсутствуют.

**Микроэлементы, тяжелые металлы – ванадий, кадмий, молибден.** Многие микроэлементы и тяжёлые металлы концентрируются макрофитами, при этом некоторые из них выполняют важные физиологические функции. Например, ванадий присутствует в красных водорослях в качестве простетической группы некоторых галопероксидаз (Krenn, 1987; Carter-Franklin, 2003) – ферментов, катализирующих синтез галогенорганических соединений. В состав ряда ферментов конститутивного метаболизма (напр., нитратредуктазы) входит молибден (Грициняк, 2016). В небольших количествах в макрофитах содержится медь – как правило, не более 2 мг/100 г (Кадникова, 2012). Хотя медь является тяжёлым металлом и рассматривается как загрязнитель водной среды, в

малых концентрациях она необходима макрофитам как составная часть ферментов (Ковековдова, 2011)

Микроэлементы и тяжёлые металлы, накапливаемые в тканях водорослей, зачастую не обладают биологической или прикладной ценностью, а в некоторых случаях способны оказывать токсическое действие. К примеру, в морской воде часто присутствует элемент кадмий, проявляющий канцерогенную активность; в районах, не отмеченных как опасно загрязнённые этим элементом, кадмий накапливается в красных водорослях в количестве ~0.09 мг/100 г (Самчук, 2014). Способность макрофитов поглощать из внешней среды и накапливать токсичные элементы может быть использована для очистки от токсичных элементов промышленных стоков, аналогично фитомелиорации почв (Hashim, 2004).

## **5. Экологические характеристики и промышленное использование беломорских красных водорослей**

Большинство беломорских красных макрофитов, послуживших объектами данного исследования (*Rhodymenia palmata*, *Odonthalia dentata*, *Ptilota gunneri*, *Phycodrus rubens*) обитают в сублиторальной зоне – в поясе ламинарий. Часто они прикрепляются к ризоидам и стволикам ламинарий. Среди исследованных нами видов только *Ahnfeltia plicata* обитает на литорали (нижний горизонт) и в литоральных ваннах.

В Белом море лишь единичные красные водоросли являются массовыми видами. Так, *A. plicata* выступает доминантом литоральных сообществ водорослей. Биомасса ассоциаций *A. plicata* + *Furcellaria fascigiata* + *Euthora cristata* может достигать 2.3 кг/м<sup>2</sup>, а годовая продукция – 4 кг/м<sup>2</sup>. Также доминирующими видами в ассоциациях могут выступать *Phyllophora brodiaei* (биомасса ассоциации *Ph. brodiaei* + *Polysiphonia arctica* + *Odonthalia dentata* достигает 310-860 г/м<sup>2</sup>, а *Ph. brodiaei* + *Phycodrus rossica* - до 250г/м<sup>2</sup>) и *Corallina officinalis* (биомасса ассоциации *C. officinalis* + *Ceramium rubrum* + *Polysiphonia stricta* достигает 885 г/м<sup>2</sup>) (Возжинская, 1986). *P. stricta*, *O. dentata* и *Ph. rubens* являются субдоминантами донных сообществ (Михайлова, 2017). Виды, представленные талломами гетеротрихальной структуры (*P. stricta*, *Rhodomela confervoides*, *C. rubrum*) встречаются в скоплениях нитчатых водорослей на литорали, в которых в качестве доминантов, как правило, выступают представители отдела Chlorophyta (Возжинская, 1986). В Табл. 4 приведены значения биомассы некоторых видов красных водорослей в Кандалакшском заливе Белого моря.

**Таблица 4. Биомасса отдельных видов красных водорослей в Кандалакшском заливе Белого моря (Возжинская, 1986).**

<b>Вид водоросли</b>	<b>Биомасса, г/м<sup>2</sup></b>
<i>Corallina officinalis</i>	800
<i>Furcellaria fascigiata</i>	800
<i>Ahnfeltia plicata</i>	750-2300
<i>Odonthalia dentata</i>	200-300

Из видов, послуживших объектами для данного исследования, в настоящее время в промышленности используются *A. plicata*, *R. palmata* и *O. dentata*. Наиболее развито прикладное применение анфельции в качестве агароноса. В северо-западном бассейне в 1985-1990 гг. объёмы производства пищевого и микробиологического агара из анфельции достигали 20-50 т/га (Подкорытова и др., 2016). В настоящее время активный промысел *A. plicata* запрещён, однако допускается её сбор из штормовых выбросов (Титлянов, 2011). В странах североатлантического бассейна (Великобритания, Ирландия, Франция, Норвегия, Канада) виды рода *Rhodymenia* (устар. *Palmaria*), в т. ч. *R. palmata* используются в качестве пищевого продукта и корма для скота. При этом водоросли промышленно не культивируются, попытки культивирования предпринимались только в лабораторных условиях (Pang, 2006). *O. dentata* используется в химической промышленности в качестве источника брома (Денисова, 2011).

## **Материалы и методы**

### **1. Объекты исследования**

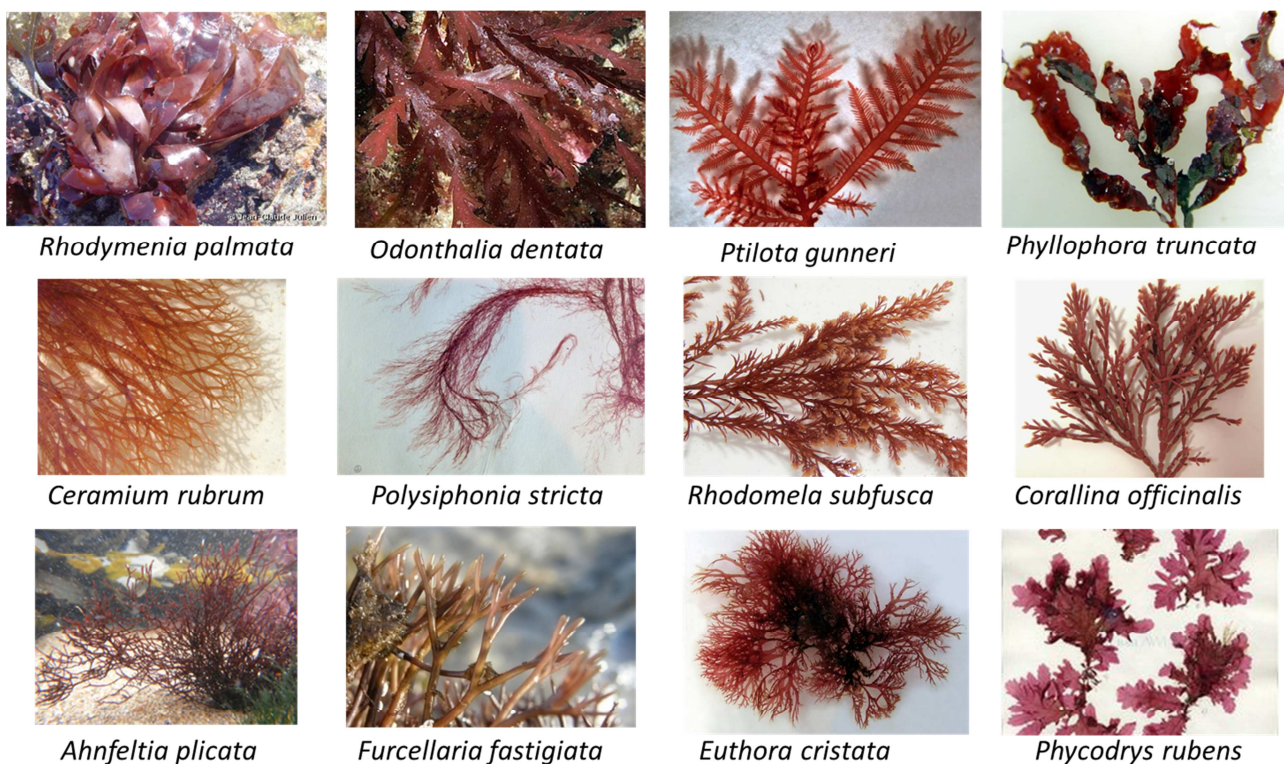
В качестве объектов исследования были использованы 12 видов красных макрофитов: *Rhodymenia palmata*, *Odonthalia dentata*, *Ptilota gunneri*, *Phyllophora truncata*, *Ceramium virgatum*, *Polysiphonia stricta*, *Corallina officinalis*, *Ahnfeltia plicata*, *Furcellaria fastigiata*, *Euthora cristata*, *Phycodryis rubens*, *Rhodomela confervoides*. Все эти виды водорослей принадлежат отделу Rhodophyta, класс Florideophyceae, более детально их систематическое положение показано в Табл. 5.

**Таблица 5. Систематическое положение водорослей - объектов исследования (по данным интернет-ресурса AlgaeBase).**

Порядок	Семейство	Вид
Ahnfeltiales	Ahnfeltiaceae	<i>Ahnfeltia plicata</i>
Ceramiales	Ceramaceae	<i>Ceramium rubrum</i>
		<i>Ptilota gunneri</i>
	Deleseriaceae	<i>Phycodrys rubens</i>
	Rhodomelaceae	<i>Odonthalia dentata</i>
		<i>Polysiphonia stricta</i>
		<i>Rhodomela confervoides</i>
Corallinales	Corallinaceae	<i>Corallina officinalis</i>
Gigartinales	Furcellariaceae	<i>Furcellaria fascigiata</i>
	Phyllophoraceae	<i>Phyllophora truncata</i>
	Kallymeniaceae	<i>Euthora cristata</i>
Rhodymeniales	Rhodymeniaceae	<i>Rhodymenia palmata</i>

Внешний вид объектов представлен на Рис. 4. Ряд видов (*P. stricta*, *E. cristata*, *R. confervoides*) обладает разветвлёнными филаментозными талломами небольших размеров (до 10 см). Представители видов *C. officinalis*, *P. gunneri* и *F. fascigiata* достигают сходных размеров, но обладают более плотными ветвящимися талломами (слоевище *C. officinalis* отличается членистостью и значительной жёсткостью, обусловленной накоплением в талломе нерастворимых солей кальция). Представители видов *R. palmata*, *O. dentata* и *P. truncata* имеют относительно крупные пластинчатые талломы (10-40 см) паренхиматозной структуры. Талломы *A. plicata* достигают сходных размеров, однако образованы жёсткими цилиндрическими ветвями. Таллом *P. rubens* образован плотно сплетёнными ветвящимися клеточными нитями, формирующими пластинчатые образования (псевдопаренхиматозная структура).

**Рис. 4. Объекты исследования.**



## **2. Сбор материала**

Материал для исследования был собран в июне-августе 2017 года в районе Морской биологической станции СПбГУ «УНБ Беломорская» (Керетский арх., Кандалакшский зал., Белого моря). Отбор проводился с помощью кошки со дна и стволиков ламинарий, преимущественно на глубине 5-5.5 м. Водоросли немедленно помещались в емкости с морской водой, взятой с той же глубины, и транспортировались в лабораторию, где проводился разбор проб, определение водорослей до вида и фиксация образцов для последующих анализов.

## **3. Определение влагосодержания талломов водорослей**

Соотношение воды и сухого вещества в талломах водорослей было определено путём взвешивания образцов водорослей до и после высушивания до воздушно-сухого состояния. Образцы талломов примерно по 100 мг сыр. массы тщательно взвешивали, после чего помещали на несколько часов в сухожаровой шкаф ( $t = 90\text{ }^{\circ}\text{C}$ ). Периодически образцы извлекали и быстро взвешивали. Сушку продолжали до стабилизации веса образцов.

#### **4. Определение содержания белка в талломах водорослей**

Для экстракции водорастворимых белков образцы водорослей по 10 мг сыр. массы гомогенизировали в фарфоровой ступке в 20 mM Трис-HCL-буфере (pH 8.3). Гомогенат центрифугировали и определяли содержание белка в супернатанте («растворимый белок»). Для экстракции щелочерастворимой фракции белка к гомогенатам добавляли равный объем 0.5% раствора додецилсульфата натрия на 0.5 N NaOH и кипятили в течение 20 мин на водяной бане с обратным холодильником. После кипячения пробы центрифугировали и определяли содержание белка в супернатанте («общий белок»).

Содержание белка в пробах определяли по методу Лоури-Фолина (Lowry et al., 1951; Бусова, Иванова, 1978). Метод основан на реакции пептидных связей с ионами меди в щелочной среде в присутствии реактива, взаимодействующего с ароматическими группами аминокислот. На первом этапе во все пробы, включая контроль и калибровочные растворы, добавили реактив, содержащий стабилизированные ионы меди (II) (цитрат меди) в щелочной среде. После 10-минутной инкубации во все пробы добавили реактив Фолина, перемешали и инкубировали далее в течение 30 мин. Оптическое поглощение полученных растворов ( $\lambda=750$  нм) определяли при помощи спектрофотометра СФ-26. Для построения калибровочного графика использовали растворы бычьего сывороточного альбумина («ICN», США) с концентрациями 10, 25, 50, 100, 200 и 400 мкг/мл.

Полученные значения были рассчитаны на сухую массу вещества водорослей с учетом известных значений влагосодержания талломов.

#### **5. Анализ метаболитного профиля талломов красных водорослей**

Образцы для метаболомного анализа были получены путем метанольной экстракции растительного материала (100% метанол, охлажденный до  $-20$  °C) с последующей двухступенчатой дериватизацией. Подготовка проб и анализ была проведена по методике А. Nutschenreuther с соавт. (2012). Выпаренные досуха метанольные экстракты инкубировали в растворе метоксиамингидрохлорида в пиридине (Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Taufkirchen, Германия) и далее в N,O-Бис(триметилсилил)трифторацетамиде (Macherey-Nagel GmbH and Co KG, Düren, Германия). После дериватизации, пробы были перенесены в стеклянные вставки виалов и проанализированы методом газовой хроматографии, ассоциированной с масс-спектрометрией, на хромато-масс-спектрометре Agilent HP-MSD 6980/5973N с электронной ионизацией. Для подсчета индексов удерживания в каждой последовательности образцов был проведен анализ смеси алканов (C<sub>10</sub>-C<sub>32</sub>) (Kováts, 1958)

Деконволюция хроматографических пиков была проведена с помощью программы AMDIS 2.65 (Stein, 1999). Индексы удерживания были рассчитаны автоматически с использованием калибровочного файла AMDIS, содержащего время удерживания каждого алкана. Для идентификации пиков были использованы библиотеки масс-спектров GMD (Golm metabolome database, GMD\_20100614\_VAR5\_ALK, 24.09.2010, Kopka et al., 2005) и NIST14 (National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, USA). Количественный анализ метаболитов проводили вычислением площадей пиков соответствующих ионов на хроматограммах (согласно времени удерживания) при помощи программы Xcalibur 2.0.7.

## **6. Анализ минерального состава водорослей**

Для анализа минерального состава была проведена пробоподготовка образцов водорослей методом мокрого озоления. Навески по 100 мг высушенных водорослей были обработаны сжигающей смесью, содержащей хлорную и азотную кислоты в соотношении 5:1, в количестве 3-3.5 мл, и подвергнуты выпариванию. Осадок с небольшим количеством оставшейся жидкости разбавляли дистиллированной водой до объёма 50 мл.

Для измерения содержания магния была использована цветная реакция с красителем титановым жёлтым в присутствии гидроксиламина, крахмала и компенсирующего реактива в щелочной среде (Практикум..., 1996, С. 53-55). Измерение оптической плотности проводилось на спектрофотометре СФ-26 на длине волны 550 нм.

Содержание фосфора определяли спектрофотометрически по модифицированному методу Фиске-Суббароу, основанному на образовании молибденовой сини при взаимодействии комплекса фосфорно-молибденового аммония с амидолом (Практикум..., 1996, С. 32-34).

Содержание серы, калия, кальция, меди, цинка, хрома, иода и железа было проведено методом атомно-эмиссионной спектроскопии (ICPE-9000, Shimadzu, Japan) на базе «Ресурсного образовательного центра по направлению химия» (Научный парк СПбГУ).

## **7. Статистическая обработка полученных данных**

Определение содержания общего и растворимого белка производилось в результате четырех независимых опытов для каждого вида водоросли. В каждом опыте исследовалось по 3 таллома (биологические повторности). Анализ метаболитного профиля выполнен в шести биологических повторностях. Анализ минерального состава выполнен в трех биологических повторностях. Данные представлены на рисунках в виде

средних значений и доверительных интервалов ( $\alpha=0.05$ ).

## Результаты и обсуждение

### 1. Содержание сухого вещества в водорослях

Исследованные виды имеют талломы с различной степенью оводненности – содержание воды варьирует от 75.9% (фурцеллярия, анфельция) до 90.9 % (родимения) (Табл. 6). Соответственно, содержание сухого вещества в талломах водорослей составляет от 9.1 до 24.1%. Максимальные значения этого параметра отмечены у видов с хрящеватыми талломами, включая вид-агаронос *A. plicata*. Интересно, что наиболее активно используемый в современной пищевой промышленности вид *R. palmata* имеет наименьшее содержание сухого вещества в талломах (Табл. 6).

**Табл. 6. Относительное содержание воды и сухого вещества в талломах красных водорослей.**

Вид водоросли	Содержание воды, %	Содержание сухого вещества, %
<i>Rhodymenia palmata</i>	90.90	9.10
<i>Ceramium rubrum</i>	85.80	14.20
<i>Odonthalia dentata</i>	84.92	15.08
<i>Furcellaria fascigiata</i>	75.96	24.04
<i>Polysiphonia stricta</i>	86.38	13.62
<i>Phyllophora truncata</i>	75.91	24.09
<i>Ptilota gunneri</i>	85.79	14.21
<i>Anfeltia plicata</i>	75.90	24.10
<i>Euthora cristata</i>	85.60	14.40
<i>Phycodrys rubens</i>	84.90	15.10
<i>Rhodomela confervoides</i>	85.00	15.00

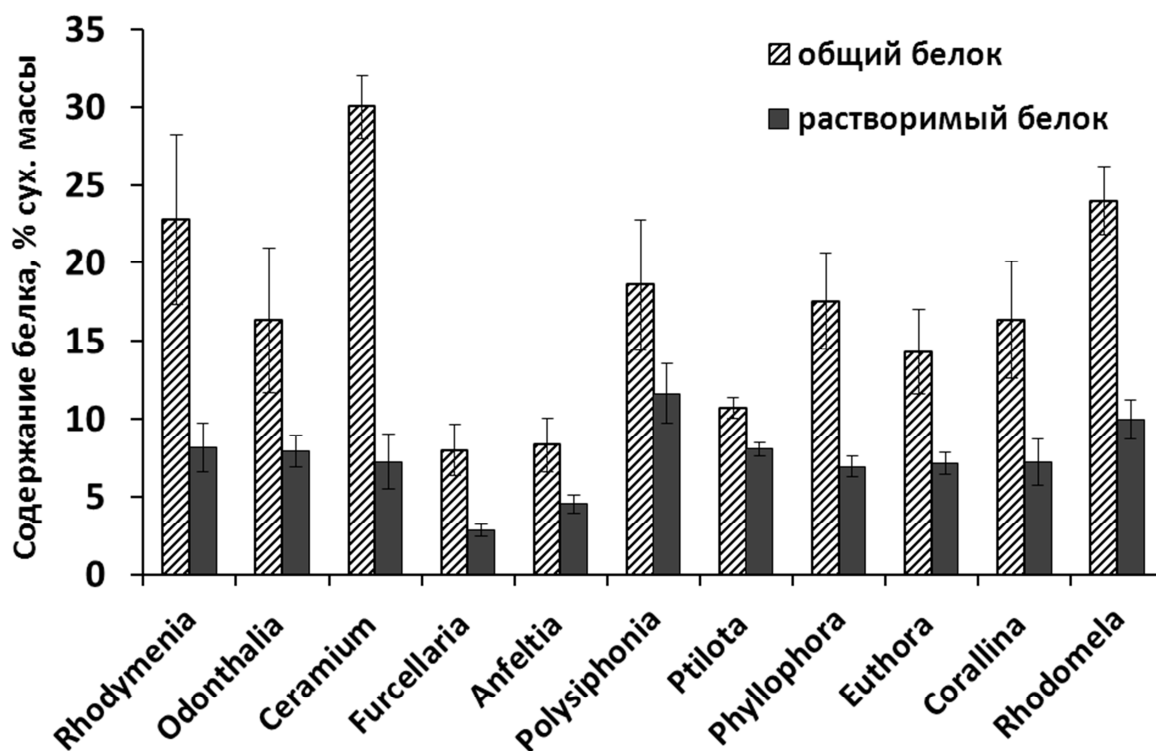
### 2. Содержание белка в водорослях

Исследованные нами виды достоверно различаются по содержанию белка в расчете на процент сухой массы (Рис. 5). В целом общее содержание белка составило от 8% до 30% сух. массы (в талломах *F. fascigiata* и *C. rubrum*, соответственно). Абсолютное содержание растворимого белка составило от 2.8% до 11.6%. Наименьшее содержание



белка обнаружено у вида *F. fascigiata* – 8%. Близким по содержанию общего белка оказался вид *A. plicata*, содержащий 8.3% общего белка. Для остальных видов концентрация общего белка варьировала в пределах 10-25%.

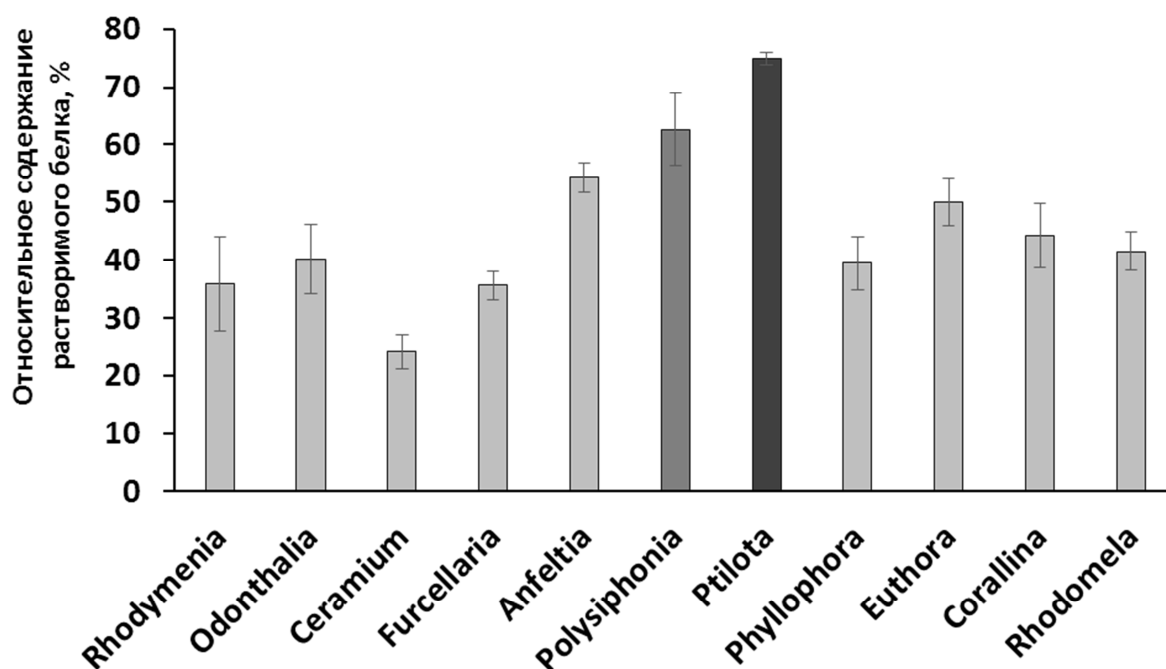
Рис. 5. Содержание общего и растворимого белка в талломах красных водорослей.



Полученные данные позволяют прийти к выводу, что виды с хрящеватыми талломами (*A. plicata*, *F. fascigiata*) отличаются пониженным содержанием общего белка. В остальных видах содержание общего белка значительно выше, однако, по-видимому, эта характеристика не привязана к конкретному типу структуры таллома или к размеру. Например, виды *R. confervoides* и *R. palmata*, представленные соответственно многорядными ветвящимися нитчатыми талломами и паренхиматозным слоевищем, обнаружили сходное содержание общего белка. Аналогичная картина наблюдается для видов *E. christata* и *O. dentata*.

Относительное содержание растворимого белка (в процентах от общего содержания белка) варьировало от 24% в талломах *C. rubrum* до 75% у *P. gunneri* (Рис. 6). Наибольшего значения данный показатель достигает в слоевищах птилоты (75%) и полисифонии (63%). В белковой составляющей представителей родов *Furcellaria* и *Ahnfeltia*, обнаруживших наименьшее содержание общего белка, содержание водорастворимой фракции имеет средние значения (36% и 54%, соответственно).

**Рис. 6. Относительное содержание растворимого белка в талломах красных водорослей.**



Зависимость относительного содержания растворимого белка от структуры и/или внешнего вида таллома, а также от систематической принадлежности водорослей не прослеживается. По-видимому, данный показатель является индивидуальной характеристикой конкретных видов красных водорослей.

Полученные результаты позволяют прийти к заключению, что из исследованных нами водорослей наибольшей потенциальной прикладной ценностью в качестве источника пищевого белка обладает вид *Polysiphonia stricta*. Наряду с достаточно высокими значениями содержания общего белка (Рис. 5), талломы этой водоросли содержат высокий процент водорастворимой белковой фракции (Рис. 6), которая наиболее эффективно усваивается организмом человека.

### **3. Содержание низкомолекулярных метаболитов в водорослях**

Клетки красных водорослей содержат широкий спектр низкомолекулярных метаболитов, включающий в себя свободные аминокислоты (в т.ч., непротеиногенные), органические кислоты, жирные кислоты, сахара, сахароспирты, стеролы, токохроманолы и др. (Рис. 7, Табл. 7).

Рис. 7. Типичная хроматограмма красной водоросли (на примере *F. fastigiata*). Стрелками отмечены некоторые четко идентифицированные доминирующие метаболиты.

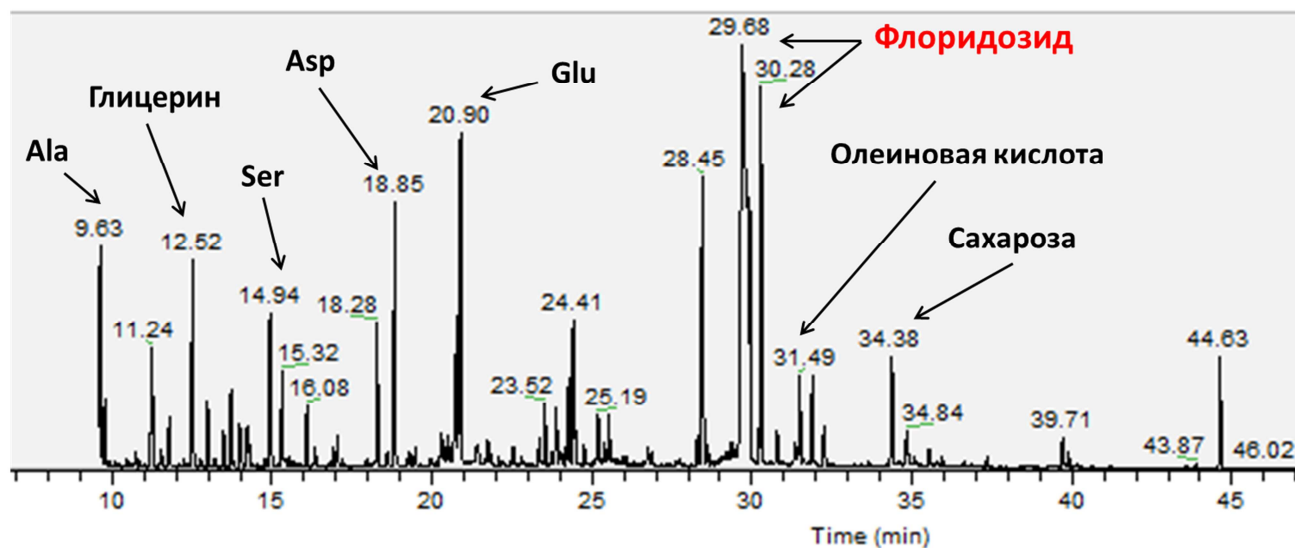


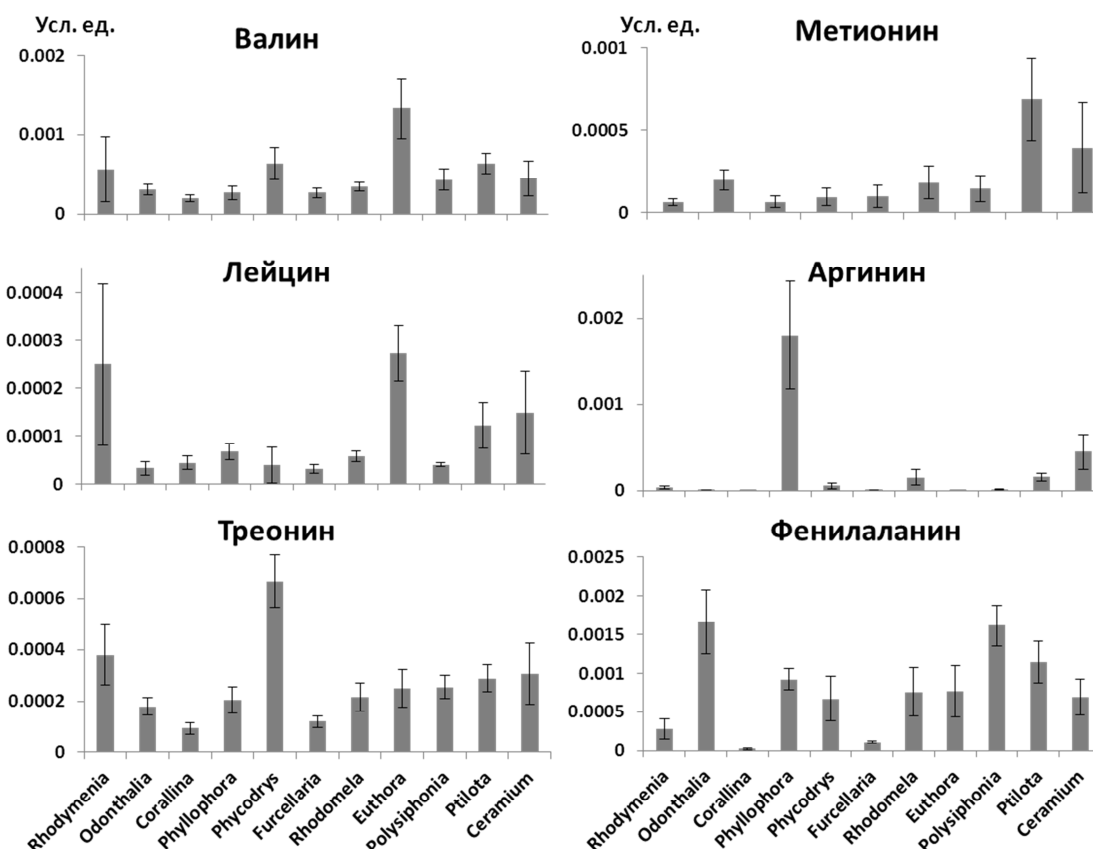
Табл. 7. Список низкомолекулярных метаболитов, обнаруженных в экстрактах красных водорослей.

Свободные аминокислоты		Углеводы	
1	Аланин	23	Глицерин
2	Глицин	24	Треоновая кислота
3	Валин	25	Рибоза
4	Лейцин	26	Глюкоза
5	Изолейцин	27	Маннит
6	Пролин	28	Флоридозид
7	Серин	29	Гентибиоза
8	Треонин	30	Дигенеазид
9	$\beta$ -аланин	31	Сахароза
10	Аспарагиновая кислота	32	Трегалоза
11	Метионин	<b>Жирные кислоты</b>	
12	Орнитин	33	Миристиновая кислота
13	Глутаминовая кислота	34	Пальмитолеиновая кислота
14	Фенилаланин	35	Пальмитиновая кислота
15	Аспарагин	36	Олеиновая кислота

16	Глутамин	37	Стеариновая кислота
17	Аргинин	38	Арахидоновая кислота
18	Тирозин	<b>Смешанная группа</b>	
<b>Органические кислоты</b>		39	Фосфорная кислота
19	Цис-аконитовая кислота	40	Сквален
20	Лимонная кислота	41	Альфа-токоферол
21	Яблочная кислота	42	Холестерол
22	Янтарная кислота	43	Десмостерол

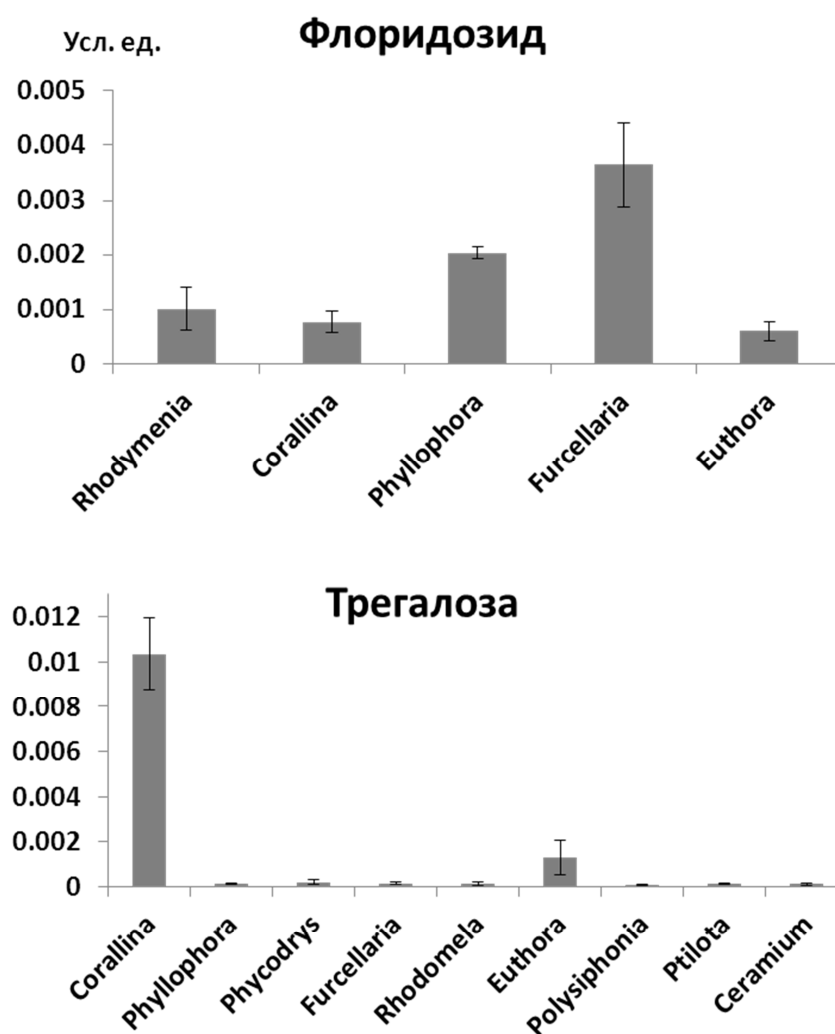
На Рис. 8 представлены данные по относительному содержанию незаменимых аминокислот в 11 видах красных водорослей. Вид *E. cristata* показал наибольшее содержание незаменимых аминокислот – валина, лейцина и изолейцина. Также сравнительно высокое содержание этих аминокислот было отмечено у *R. palmata*, *P. gunneri* и *C. rubrum*. Вид *P. rubens* показал наибольшее содержание треонина, *P. gunneri* и *C. rubrum* – метионина, а *P. brodiaei* – аргинина. Данные виды, в особенности *C. rubrum* и *R. palmata*, показавшие также и высокое содержание общего белка, можно рекомендовать в качестве источника незаменимых аминокислот в питании человека.

**Рис. 8. Относительное содержание незаменимых аминокислот в красных водорослях.**



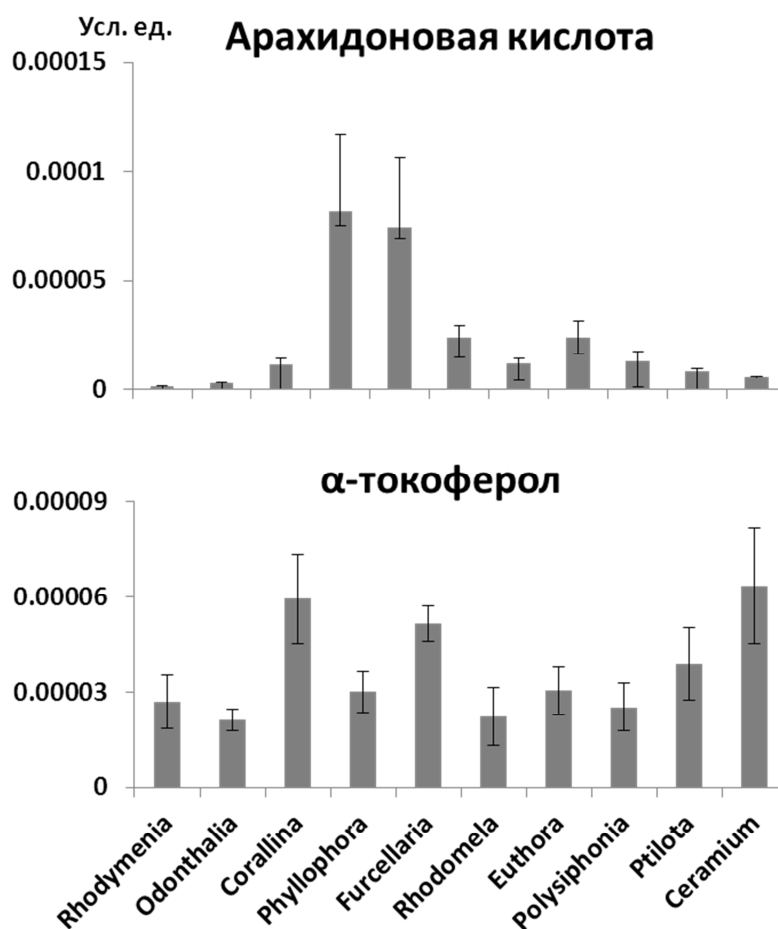
Флоридозид, специфическое запасное вещество красных водорослей с большим прикладным потенциалом (см. Обзор литературы, С. 10-11), в наибольшем количестве содержится в клетках *F. fascigiata* (Рис. 9). В представителях порядка Ceramiales данное вещество не обнаружено – эти водоросли содержат близкое по строению соединение дигениазид. Из водорослей, синтезирующих флоридозид, его наименьшее количество накапливает вид *C. officinalis*. При этом, именно этот вид характеризуется относительно высоким содержанием другого ценного углевода – трегалозы (Рис. 9).

**Рис. 9. Относительное содержание флоридозид и трегалозы в талломах красных водорослей.**



Виды *Ph. brodiaei* и *Ph. rubens* показали наибольшее содержание полиненасыщенной арахидоновой кислоты. Максимальное содержание  $\alpha$ -токоферола обнаружено в талломах *C. rubrum*, показавшем также относительно высокий уровень некоторых незаменимых аминокислот и в талломах *C. officinalis* (Рис. 10).

**Рис. 10. Относительное содержание арахионовй кислоты и  $\alpha$ -токоферола в талломах красных водорослей.**

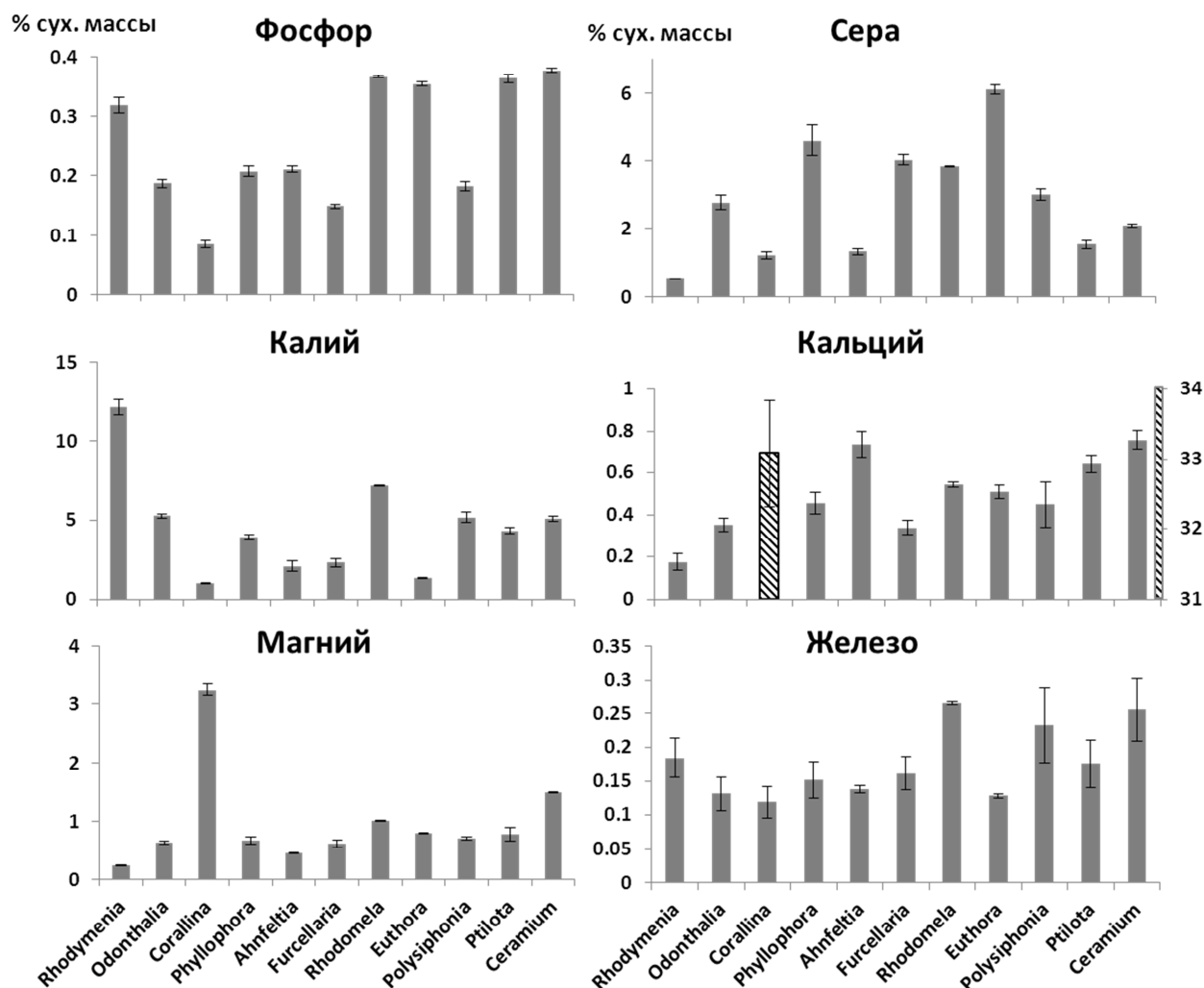


На основании анализа низкомолекулярных метаболитов можно сделать вывод, что отдельные виды, считающиеся сорными, такие как *C. rubrum* и *C. officinalis*, на практике могут представлять биологическую и прикладную ценность.

#### **4. Содержание минеральных элементов в водорослях**

На Рис. 11 представлены данные по содержанию ряда макроэлементов в талломах 11 видов красных водорослей. Содержание фосфора варьирует от 0.087 до 0.37 % сухой массы, что в среднем примерно соответствует содержанию этого элемента в пищевых высших растениях (Костылёва, 2008). Виды *C. rubrum*, *R. confervoides*, *P. gunneri* и *E. cristata* показали сходное и при этом относительно высокое содержание фосфора (0.35-0.37% от сухой массы таллома). Меньше всего этого элемента обнаружено в талломах *C. officinalis* (84 % сухой массы) (Рис. 11). Полученные результаты согласуются с литературными данными по содержанию фосфора в красных водорослях – в частности, в тканях *C. rubrum* обнаруживается от 3 до 5 мг фосфора на 1 г массы (Lynngby, 1990).

Рис. 11. Содержание макроэлементов в талломах красных водорослей



Для красных водорослей характерно относительно высокое содержание серы, поскольку этот элемент входит в состав специфических сульфатированных полисахаридов клеточной стенки – агаров и каррагинанов (Stevenson, 1991; Усов, 2001). Наибольшее содержание серы обнаружено в талломах *E. cristata* – 6.1 % сух. массы, а наименьшее – в талломах *R. palmata* – 0.52 % сух. массы (Рис. 11). Относительно низкое содержание этого макроэлемента наблюдается также у *C. officinalis* и *A. plicata* (1.2-1.3 % сух. массы).

Содержание калия в исследованных водорослях составляет в среднем 2-5 % сух. массы, однако в талломах *R. palmata* накапливается до 12% сух. массы (Рис. 11). По данному параметру родимения сильно отличается от остальных исследованных видов. Наименьшее содержание калия обнаружено в талломах *Euthora* (1.3%) и *Corallina* (1%). Полученные результаты согласуются с литературными данными по содержанию калия в

красных водорослях (81 мг/г сух. массы в *Laurencia papillosa*, 49 мг/г сух. массы в *Jania rubens* (Maehre, 2014).

По содержанию кальция и магния следует отдельно рассмотреть вид *Corallina officinalis*, поскольку эта водоросль обладает обызвествленным талломом, в котором концентрируется большое количество этих элементов (Digby, 1957; Böhm, 1973). Особенно высоко в кораллине содержание кальция, которое составляет до 33 % сух. массы (Рис. 11). Наибольшее содержания кальция среди видов с необызвествлённым талломом обнаружено у *A. plicata* и *C. rubrum* (около 0.7 % сух. массы). Церамиум характеризуется также и относительно высоким содержанием магния (до 1.5 % сух. массы). У большинства исследованных видов красных водорослей содержание кальция и магния варьирует в пределах 0.3-0.8%, наименьшие значения отмечены в талломах *R. palmata* (0.17% кальция и 0.23% магния). Полученные результаты согласуются с литературными данными по содержанию кальция/магния в красных водорослях, к примеру, в работе MacAtrain с соавт. содержание кальция в талломах *R. palmata* оценивается в 0.158 % сух. массы (MacAtrain et al., 2007). Относительный разброс содержания железа в талломах исследованных видов красных водорослей меньше, чем для других элементов (Рис. 11). Больше всего железа содержится в слоевищах *R. confervoides* (0.26 % сух. массы), также его содержание велико в *C. rubrum* и *P. stricta* (25 и 0.23 % сух. массы соответственно). Наименьшее содержание этого элемента отмечено у *E. cristata*. Полученные результаты в целом согласуются с литературными данными по содержанию железа в красных водорослях (Tabarsa et al., 2012).

На Рис. 12 приведены данные по содержанию ряда микроэлементов и тяжелых металлов в талломах исследованных видов красных водорослей. Обнаруживаемые в тканях живых организмов тяжелые металлы можно разделить на две группы:

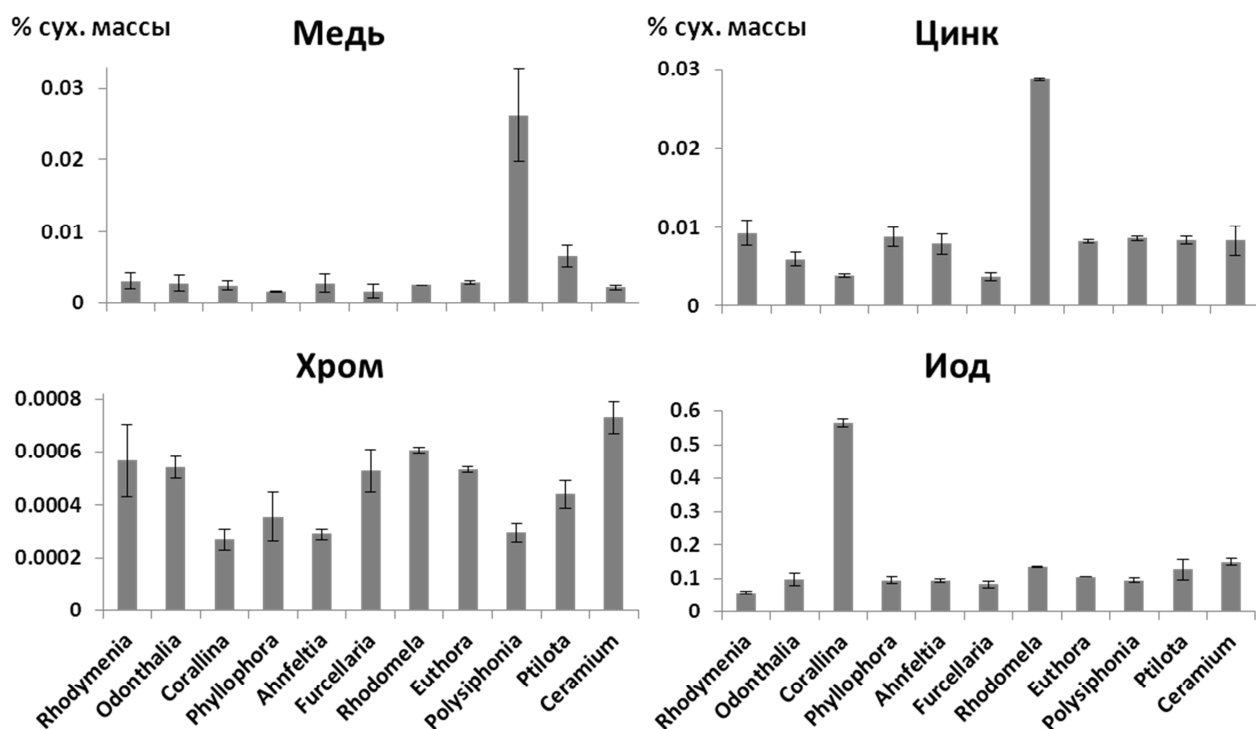
1. Физиологически значимые элементы, компоненты ферментных систем, электрон-транспортных цепей и т.п. В данном случае, это такие элементы как медь и цинк. Присутствие детектируемых количеств данных элементов в талломах водорослей является физиологической нормой, и лишь значительное превышение базового уровня может рассматриваться как следствие загрязнения окружающей среды. Среди исследуемых видов опасения вызывают *Polysiphonia stricta* – в талломах этой водоросли отмечено значительно повышенное содержание меди по сравнению с другими видами – до 26% сух. массы и *Rhodomela confervoides*, содержащая максимальное количество цинка (до 28 % сух. массы). У большинства видов содержание этих элементов почти на порядок ниже. Наименьшее содержание меди



обнаружено в талломах *F. fascigiata* и *C. rubrum*, а цинка – у *F. fascigiata* и *Corallina officinalis* (Рис. 12).

- Тяжелые металлы, не имеющие в растительной клетке специфических физиологических функций и накапливающиеся, как правило, в условиях произрастания в экологически неблагоприятных районах. Высокое содержание данных элементов в живых тканях может служить индикатором загрязнения окружающей среды и/или высокой способности конкретных видов поглощать из среды и накапливать в организме тяжелые металлы. В нашем исследовании к таким элементам относится хром. Содержание хрома в талломах 11 видов красных водорослей невысокое и относительно ровное (Рис. 12), что может свидетельствовать об отсутствии значимых источников загрязнения в районе произрастания объектов и сходной способности к биоаккумуляции данного элемента у изученных видов.

**Рис. 12. Содержание микроэлементов и тяжелых металлов в талломах красных водорослей.**



Данные по содержанию иода в талломах красных водорослей следует считать приблизительными, поскольку определения велись на пределе разрешающей способности прибора. Надежно детектируемое количество иода обнаружено только у *C. officinalis*, в

талломах остальных 10 видов выявлены лишь следовые количества данного микроэлемента (Рис. 12).

В целом, по результатам анализа минерального состава красных водорослей можно заключить, что исследованные нами виды существенно различаются по данному параметру. В отдельных случаях наблюдается значительное, иногда на порядок, превышение содержание определенного элемента в талломах одного вида по сравнению с остальными (например, калий у *R. palmata*, медь – у *P. stricta*, иод – у *C. officinalis*).

Интересно, что промышленно используемый вид *Rhodymenia palmata*, одним из достоинств которого считается высокое содержание жизненно важных минеральных элементов (Morgan et al., 1980), по сравнению с большинством других видов показал относительно низкие значения данного параметра. Эта водоросль содержит высокую концентрацию калия и достаточно высокую – фосфора, однако по содержанию серы, кальция и магния родимения значительно уступает таким объектам, как филлофора, эутора, родомела, церамиум (Рис. 11). Наиболее перспективными с точки зрения промышленного использования в качестве источников макроэлементов для полноценного питания человека выглядят церамиум, филлофора и родомела, хотя, в последнем случае, некоторые опасения внушает относительно высокое содержание цинка (Рис. 12).

## Выводы

1. Талломы *Ceramium rubrum* характеризуются высоким содержанием общего белка и фосфора.
2. Талломы *Ptilota gunneri* и *Polysiphonia stricta* содержат максимальное относительное содержание растворимого белка (до 75% от общего содержания белка).
3. Талломы *Corallina officinalis* содержат относительно большое количество магния и трегалозы.
4. Талломы *Phyllophora brodiaei* содержат относительно большое количество арахидоновой кислоты и незаменимой аминокислоты фенилаланина.
5. Виды красных водорослей с хрящеватыми талломами (*Ahnfeltia plicata*, *Furcellaria fastigiata*) характеризуются относительно низким содержанием белка.
6. Некоторые виды красных водорослей Белого моря, в настоящее время не используемые в промышленности, могут служить источниками ценных продуктов. Наиболее перспективными представляются виды с гетеротрихальной структурой таллома, такие как *C. rubrum* и *P. stricta*.

## **Благодарности**

Автор благодарит Тараховскую Е.Р., Лемешеву В.С., Биркемайер К. С., Кучаеву Л. Н., Осмоловскую Н. Г., Михайлову Т. А., Григорьяна В. Н. и всех сотрудников Кафедры физиологии и биохимии растений СПбГУ за обучение и помощь в осуществлении данной работы.

При выполнении работы были использованы ресурсы Научного парка СПбГУ («Ресурсный образовательный центр по направлению химия») и морской биологической станции СПбГУ «УНБ Беломорская».

### Список использованной литературы

1. Аминина Н. М. Основные направления исследований морских водорослей и трав дальневосточного региона // Известия ТИНРО. 2005. Т. 141. С. 348-354.
2. Аминина Н. М., Вишневская Т. И., Гурулева О. Н., Ковековдова Л. Т. Состав и возможности использования бурых водорослей дальневосточных морей // Вестник ДВО РАН. 2007. № 6. С. 123-130.
3. Беседнова Н. Н. Морские гидробионты-потенциальные источники лекарств // Здоровье. Медицинская экология. Наука. 2014. Т. 57. № 3. С. 4-10.
4. Бруевич С. В., Трофимов А. В., Гарпгман А. Н. Содержание йода в водорослях Белого моря и Мурманского побережья // Труды Государственного океанографического института. 1933. Т. 3.
5. Бусова Т. П., Иванова И. Л. Выделение и электрофорез белков в полиакриламидном геле // Методы биохимического анализа растений. – Л.: Изд-во ЛГУ, 1978. С. 37-51.
6. Быстрова Н. А. Конопля А. И., Шушкевич Д. Л., Анохин А. Ю. Роль микроэлементов в биохимических процессах - Курск: КурГМУ, 2014. С. 21-27.
7. Васьковский В. Е. Морские макрофиты. Систематика, биохимия, использование // Соревский образовательный журнал. 1998. № 7. С. 51-57.
8. Виноградов А. П., Бергман Г. Г. Содержание йода в красных водорослях // Труды ВНИРО. 1938. Т. 7. С. 89-96.
9. Вишневская Т. И., Аминина Н. М., Гурулева О. Н. Разработка технологии получения йодсодержащих продуктов из ламинарии японской // Известия ТИНРО. 2001. Т. 129. – С. 163-169.
10. Возжинская В. Б. Донные макрофиты Белого моря. – М.: Наука, 1986. 174 с.
11. Грициняк И. И., Янович Д. А., Швец Т. М. Биологическая роль и токсическое действие молибдена в гидроэкосистемах (обзор) //Рибогосподарська наука України. 2016. № 3. С. 32-46.
12. Денисова Я. В. Практическое использование водорослей сахалинской области // Актуальные проблемы освоения биологических ресурсов Мирового океана. Секция 1. Водные биоресурсы и экология, аквакультура и промышленное рыболовство. С. 52. <http://konf-apobr.ru/index.php/sektion1/23-vodorosli.html>
13. Евмешкина Т. В., Молчанова Е. Н. Химическая природа, свойства и применение агара // Научное сообщество студентов XXI столетия. Технические науки. 2017. № 9 (56). С. 39.

14. Закревская Т. В. О применении гидроколлоидов в производстве мясопродуктов // «Современные технологии сельскохозяйственного производства»: сб. науч. XVII Междунар. науч.-практ. конф. - Гродно: ГГАУ, 2014. С. 52-54.
15. Имбс Т. И., Красовская Н. П., Ермакова С. П., Макарьева Т. Н., Шевченко Н. М., Звягинцева Т. Н. Сравнительное исследование химического состава и противоопухолевой активности водно-этанольных экстрактов бурых водорослей *Laminaria cichorioides*, *Costaria costata* и *Fucus evanescens* // Биология моря. 2009. Т. 35. № 2. С. 140-146.
16. Кадникова И. А., Селиванова О. Н., Щербакова Н. С. Химический состав пальмариевых водорослей (Palmariales, Rhodophyta) побережья Камчатки // Известия ТИНРО. 2012. Т. 169. С. 246-254.
17. Какарека Н. Н., Черников О. В., Чикаловец И. В., Молчанова В. И., Курика А. В., Волков Ю. Г., Козловская З. Н. Изучение взаимодействия лектинов, выделенных из морских беспозвоночных, с вирусами растений и человека // Успехи современной биологии. 2007. Т. 127. № 5. С. 452-457.
18. Касьянов Г. И., Артемьев Б. В., Козмава А. В. Оценка аминокислотной сбалансированности продуктов питания // Известия ВУЗов. Пищевая технология. 1998. № 5-6. С. 39-42.
19. Киселева А. А., Тараховская Е. Р., Шишова М. Ф. Биосинтез фитогормонов у водорослей // Физиология растений. 2012. Т. 59, № 5. С. 643-659.
20. Ключкова Н. Г., Березовская В. А. Водоросли камчатского шельфа. Распространение, биология, химический состав. – Владивосток, Петропавловск-Камчатский: Дальнаука, 1997. 155 с.
21. Ковековдова Л. Т., Христофорова Н. К. Микроэлементы в морских макрофитах Дальнего Востока России // Успехи наук о жизни. 2011. № 3. С. 41-60.
22. Костылева М. Н. Профилактика дефицита кальция у детей // Вопросы современной педиатрии. 2008. Т. 7. №. 5. С. 76-81.
23. Криштанова Н. А., Сафонова М. Ю., Болотова В. Ц., Павлова Е. Д., Саканян Е. И. Перспективы использования растительных полисахаридов в качестве лечебных и лечебно-профилактических средств // Вестник Воронежского государственного университета. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 1. С. 212-221.
24. Лемешева В. С., Биркемайер К., Тараховская Е. Р. Содержание и спектр флоротаннинов в разных зонах таллома бурых водорослей пор. Fucales // X Всерос. науч. конф. «Химия и технология растительных веществ», Казань, 5-9 июня 2017 г. – Казань, 2017. С. 207-208.

25. Лось С. И. Биохимические основы получения фикоэритрина из морских водорослей // Альгология. 2008. Т. 18, № 4. С. 375-385.
26. Михайлова Т. А., Наумов А. Д., Аристов Д. А. Состав и структура макрофитобентоса нижней части фотической зоны губы Колвица (Кандалакшский залив, Белое море) // Новости сист. низш. раст. 2017. Т. 51. С. 145-156.
27. Овсянникова Т. В., Макаров И. О., Куликов И. А. Клиническая эффективность негормональных методов терапии у женщин в перименопаузе // Акушерство, гинекология и репродукция. 2013. Т. 7. №. 3. С. 26-29.
28. Павлович Б. В. Особенности реологии растворов агар-агара // Химия растительного сырья. 2018. № 1. С. 53-60.
29. Платонов В. В., Ларина М. А. Продукты морской красной водоросли *Dunaliella salina* // Вестник новых медицинских технологий. 2016. Т. 10. № 3. С. 265-273.
30. Подкорытова А. В., Фан Т. К. Пигменты и каррагинаны из красных водорослей // Рыбпром: технологии и оборудование для переработки водных биоресурсов. 2010. № 3. С. 74-78.
31. Подкорытова А. В., Игнатова Т. А., Родина Т. В. Комплексная ресурсосберегающая технология переработки красных водорослей *Ahnfeltia plicata*, Белое море: получение агара, пищевых волокон и кормовых продуктов // Труды ВНИРО. 2016. Т. 159. С. 130-142.
32. Практикум по минеральному питанию и водному обмену растений / под ред. В. В. Полевого, А. Ю. Батова. – СПб.: Изд-во СПбГУ, 1996.
33. Рунихин А. Ю., Порядин Г. В., Савчук В. И. Молекулярные и клеточные механизмы патогенеза первичной артериальной гипертонии // Вестник Российского государственного медицинского университета. 2011. № 6. С. 5-10.
34. Самчук А. И., Попенко Э. С., Огарь Т. В. Поглощение тяжелых металлов и селена водорослями Черного моря // Геология и полезные ископаемые мирового океана. 2014. № 1. С. 115-120.
35. Соколова Е. В. Взаимосвязь структуры и биологической активности каррагинанов красных водорослей Японского моря: дисс. канд. биол. наук. – Владивосток, 2012. 117 с.
36. Спасов А. А., Иежица И. Н., Харитоновна М. В., Желтова А. Нарушение обмена магния и калия и его фармакологическая коррекция // Вестник Оренбургского государственного университета. 2011. № 15 (134). С. 131-135.

37. Стадничук И. Н., Тропин И. В. Фикобилипротеины: строение, функции и использование в биотехнологии // Прикладная биохимия и микробиология. 2017. Т. 53. № 1. С. 5-15.
38. Тараховская Е. Р., Маслов Ю. И., Шишова М. Ф. Фитогормоны водорослей // Физиология растений. 2007. Т. 54, № 2. С. 186-194.
39. Титлянов Э. А., Титлянова Т. В., Белоус О. С. Полезные вещества морских зеленых макроводорослей (Chlorophyta) и морских трав (Magnoliophyta): структура, содержание, накопление и использование // Известия ТИНРО. 2011. Т. 166. С. 283-296.
40. Титлянов Э. А., Титлянова Т. В., Белоус О. С. Полезные вещества морских красных водорослей (Rhodophyta): химическая структура и содержание // Известия ТИНРО. 2011. Т. 165. С. 305-319.
41. Титлянов Э. А., Титлянова Т. В., Белоус О. С. Полезные морские растения и их использование // Известия ТИНРО. 2011. Т. 164. С. 140-146.
42. Усов А. И. Проблемы и достижения в структурном анализе сульфатированных полисахаридов красных водорослей // Химия растительного сырья. 2001. № 2. С. 7-20.
43. Чербаджи И. И., Сабитова Л. И., Паренский В. А. Влияние экологических факторов и концентрации биогенных элементов в тканях водоросли *Ahnfeltia tobuchiensis* (Rhodophyta, Ahnfeltiales) на фотосинтез и темновое дыхание её популяции // Биология моря. 2010. Т. 36. № 4. С. 274-285.
44. Чикаловец И. В., Молчанова В. И., Булгаков А. А., Черников О. В., Петрова И. Ю., Лукьянов П. А. Использование лектинов морских гидробионтов для диагностики ряда социально значимых заболеваний человека // Вестник ДВО РАН. 2010. № 5. С. 125-130.
45. Ших Е. В. Взаимодействие железа и кальция // Русский медицинский журнал. 2006. Т. 14. № 4. С. 274-276.
46. Abdullah S. Heavy metals removal from industries wastewater by using seaweed through biosorption process. – UMP, 2010. 88 p.
47. Araújo R., Lebert M., Häder D. P. Electrophoretic applications of phycobiliproteins // Electrophoresis. 1998. Vol. 19 (2). P. 215-219.
48. Böhm E. L. Coral Reef Project – Papers in Memory of Dr. Thomas F. Goreau. 7. Studies on the Mineral Content of Calcareous Algae // Bulletin of Marine Science. 1973. Vol. 23. N 2. P. 177-190.



49. Borowitzka M. A., Larkum A. W. D., Nockolds C. E. A scanning electron microscope study of the structure and organization of the calcium carbonate deposits of algae // *Phycologia*. 1974. Vol. 13. N 3. P. 195-203.
50. Burtin P. Nutritional value of seaweeds // *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*. 2003. Vol. 2. N 4. P. 498-503.
51. Carter-Franklin J. N. Parrish J. D., Tschirret-Guth R. A., Little R. D., Butler A. Vanadium haloperoxidase-catalyzed bromination and cyclization of terpenes // *Journal of the American Chemical Society*. 2003. Vol. 125. N 13. P. 3688-3689.
52. Cases M. R., Stortz C. A., Cerezo A. S. Methylated, sulphated xylogalactans from the red seaweed *Corallina officinalis* // *Phytochemistry*. 1992. Vol. 31. N 11. P. 3897-3900.
53. Chopin T., Gallant T., Davison I. Phosphorus and nitrogen nutrition in *Chondrus crispus* (Rhodophyta): effects on total phosphorus and nitrogen content, carrageenan production, and photosynthetic pigments and metabolism // *Journal of Phycology*. 1995. Vol. 31. N 2. P. 283-293.
54. Coombe D. R., Parish C. R., Ramshaw I. A., Snowden, J. M. Analysis of the inhibition of tumour metastasis by sulphated polysaccharides // *International Journal of Cancer*. 1987. Vol. 39. N 1. P. 82-88.
55. Courtois A., Simon-Colin C., Boisset C., Berthou C., Deslandes E., Guézennec J., Bordron A. Floridoside extracted from the red alga *Mastocarpus stellatus* is a potent activator of the classical complement pathway // *Marine drugs*. 2008. Vol. 6 (3). P. 407-417.
56. Digby P. S. B. Growth and calcification in the coralline algae, *Clathromorphum circumscriptum* and *Corallina officinalis*, and the significance of pH in relation to precipitation // *Journal of the marine biological association of the United Kingdom*. 1977. Vol. 57. N 4. P. 1095-1109.
57. Eggert A., Karsten U. Low molecular weight carbohydrates in red algae—an ecophysiological and biochemical perspective // *Red algae in the genomic age*. – Netherlands: Springer-Verlag, 2010. P. 443-456.
58. Ekman P., Yu S., Pedersen M. Effects of altered salinity, darkness and algal nutrient status on floridoside and starch content,  $\alpha$ -galactosidase activity and agar yield of cultivated *Gracilaria sordida* // *British Phycological Journal*. 1991. Vol. 26. N 2. P. 123-131.
59. Fattorusso E., Piattelli M. Amino acids from marine algae // *Marine Natural Products: Chemical and Biological Perspectives*. 2012. Vol. 3. P. 95.
60. Fenical W. Natural halogenated organics // *Elsevier oceanography series*. 1981. Vol. 31. P. 375-393.

61. Fleurence J. Seaweed proteins: biochemical, nutritional aspects and potential uses // Trends in Food Science & Technology. 1999. Vol. 10. N 1. P. 25-28.
62. Fuge R., Johnson C. C. Evidence for the chalcophile nature of iodine // Chemical Geology. 1984. Vol. 43. N 3-4. P. 347-352.
63. Fujiwara-Arasaki T., Mino N., Kuroda M. The protein value in human nutrition of edible marine algae in Japan // Hydrobiologia. 1984. Vol. 116. N 1. P. 513-516.
64. Hashim M. A., Chu K. H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds // Chemical Engineering Journal. 2004. Vol. 97. N 2-3. P. 249-255.
65. Hetzinger S., Halfar J., Zack T., Gamboa G., Jacob D. E., Kunz B. E., Steneck R. S. High-resolution analysis of trace elements in crustose coralline algae from the North Atlantic and North Pacific by laser ablation ICP-MS // Palaeogeography, Palaeoclimatology, Palaeoecology. 2011. Vol. 302. N 1-2. P. 81-94.
66. Hutschenreuther A., Kiontke A., Birkenmeier G., Birkemeyer C. Comparison of extraction conditions and normalization approaches for cellular metabolomics of adherent growing cells with GCMS // Anal. Methods. 2012. Vol. 4. P. 1959–1963.
67. Ito K., Hori K. Seaweed: chemical composition and potential food uses // Food Reviews International. 1989. Vol. 5. N 1. P. 101-144.
68. Jiao G., Yu G., Zhang J., Ewart H. S. Chemical structures and bioactivities of sulfated polysaccharides from marine algae // Marine Drugs. 2011. Vol. 9 (2). P. 196-223.
69. Karsten U., Barrow K. D., King R. J. Floridoside, L-isofloridoside, and D-isofloridoside in the red alga *Porphyra columbina* (seasonal and osmotic effects) // Plant Physiology. 1993. Vol. 103. N 2. P. 485-491.
70. Karsten U., King R. J., Kirst G. O. The distribution of D-sorbitol and D-dulcitol in the red algal genera *Bostrychia* and *Stictosiphonia* (Rhodomelaceae, Rhodophyta) - a re-evaluation // British Phycological Journal. 1990. Vol. 25. N 4. P. 363-366.
71. Karsten U., West J. A., Zuccarello G. C., Engbrodt R., Yokoyama A., Hara Y., Brodie J. Low molecular weight carbohydrates of the Bangiophycidae (Rhodophyta) // Journal of Phycology. 2003. Vol. 39. N 3. P. 584-589.
72. Kim M. J., Li Y. X., Dewapriya P., Ryu B., Kim S. K. Floridoside suppresses pro-inflammatory responses by blocking MAPK signaling in activated microglia // BMB reports. 2013. Vol. 46. N. 8. P. 398-403.
73. Kirst G. O. Low mw carbohydrates and ions in Rhodophyceae: quantitative measurement of floridoside and digeneaside // Phytochemistry. 1980. Vol. 19. N 6. P. 1107-1110.
74. Kopka J., Schauer N., Krueger S., Birkemeyer C., Usadel B., Bergmüller E., Dörmann P., Weckwerth W., Gibon Y., Willmitzer M.S.L., Fernie A.R., Steinhauser D.

- GMD@CSB.DB: the Golm Metabolome Database // Bioinformatics. 2005. Vol. 21. P. 1635–1638.
75. Kovàts E. Characterization of organic compounds by gas chromatography. Part 1. Retention indices of aliphatic halides, alcohols, aldehydes and ketones // *Helvetica Chimica Acta*. 1958. Vol. 41. P. 1915–1932.
  76. Kremer B. P., Kirst G. O. Biosynthesis of 2-O-D-glycerol- $\alpha$ -D-galactopyranoside (Floridoside) in marine Rhodophyceae // *Plant Science Letters*. 1981. Vol. 23. N 3. P. 349-357.
  77. Krenn B. E., Plat H., Wever R. The bromoperoxidase from the red alga *Ceramium rubrum* also contains vanadium as a prosthetic group // *Biochimica et Biophysica Acta - Protein Structure and Molecular Enzymology*. 1987. Vol. 912. N 2. P. 287-291.
  78. Lapidot M., Shrestha R. P., Weinstein Y., Arad S. Red microalgae: from basic know-how to biotechnology // *Red algae in the genomic age*. - Dordrecht: Springer, 2010. p. 205-225.
  79. Lourenço S. O., Barbarino E., De-Paula J. C., Pereira L. O., Marquez U. M. L. Amino acid composition, protein content and calculation of nitrogen-to-protein conversion factors for 19 tropical seaweeds // *Phycological Research*. 2002. Vol. 50. P. 233- 241.
  80. Lowry O. W., Rosebrough N. T., Farr A. L., Randall R. J. Protein measurements with the Folin phenol reagent // *J. Biol. Chem*. 1951. Vol. 193, № 1. P. 265-275.
  81. Lyngby J. E. Monitoring of nutrient availability and limitation using the marine macroalga *Ceramium rubrum* (Huds.) C. Ag. // *Aquatic Botany*. 1990. Vol. 38. N 2-3. P. 153-161.
  82. Mabeau S., Fleurence J. Seaweed in food products: biochemical and nutritional aspects // *Trends in Food Science & Technology*. 1993. Vol. 4. N 4. P. 103-107.
  83. MacArtain P., Gill C. I., Brooks M., Campbell R., Rowland I. R. Nutritional value of edible seaweeds // *Nutrition reviews*. 2007. Vol. 65. N 12. P. 535-543.
  84. Mæhre, H. K., Malde, M. K., Eilertsen, K. E., Elvevoll, E. O. Characterization of protein, lipid and mineral contents in common Norwegian seaweeds and evaluation of their potential as food and feed // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2014. Vol. 94. N 15. P. 3281-3290.
  85. Marquardt J. Schultze A., Rosenkranz V., Wehrmeyer W Ultrastructure and photosynthetic apparatus of *Rhodella violacea* (Porphyridiales, Rhodophyta) grown under iron-deficient conditions // *Phycologia*. 1999. Vol. 38. N 5. P. 418-427.
  86. McCoy S. J., Kamenos N. A. Coralline algae (Rhodophyta) in a changing world: integrating ecological, physiological, and geochemical responses to global change // *Journal of Phycology*. 2015. Vol. 51. N 1. P. 6-24.

87. McCracken D. A., Cain J. R. Amylose in floridean starch // *New Phytologist*. 1981. Vol. 88. N 1. P. 67-71.
88. Morgan K. C., Wright J. L. C., Simpson F. J. Review of chemical constituents of the red alga *Palmaria palmata* (Dulse) // *Economic Botany*. 1980. Vol. 34. N 1. P. 27-50.
89. Mouradi-Givernaud A., Givernaud T., Morvan H., Cosson J. Annual variations of the biochemical composition of *Gelidium latifolium* (Greville) Thuret et Bornet // 14th International Seaweed Symposium. – Springer, Dordrecht, 1993. P. 607-612.
90. Nakamura E., Yokota H., Matsui T. The in vitro digestibility and absorption of magnesium in some edible seaweeds // *Journal of the Science of Food and Agriculture*. 2012. Vol. 92. N 11. P. 2305-2309.
91. Ochsenkühn M. A., Röthig T., D'Angelo C., Wiedenmann J., Voolstra C. R. The role of floridoside in osmoadaptation of coral-associated algal endosymbionts to high-salinity conditions // *Science Advances*. 2017. Vol. 3. e1602047.
92. Pereira L. A review of the nutrient composition of selected edible seaweeds // *Seaweed: Ecology, nutrient composition and medicinal uses*. 2011. P. 15-47.
93. PhanThi K. V., Подкорытова А. В. Красные водоросли родов *Carraephyucus* и *Eucheuma*, культивируемые в прибрежной зоне Южного Вьетнама: химический состав биомассы, свойства и технология получения каррагинанов // *Известия ТИПРО*. 2012. Т. 170. С. 256-263.
94. Rajapakse N., Kim S. K. Nutritional and digestive health benefits of seaweed // *Advances in food and nutrition research*. 2011. Vol. 64. P. 17-28.
95. Pang S. J., Lüning K. Tank cultivation of the red alga *Palmaria palmata*: year-round induction of tetrasporangia, tetraspore release in darkness and mass cultivation of vegetative thalli // *Aquaculture*. 2006. Vol. 252. N 1. P. 20-30.
96. Rao P. V. S., Mantri V. A., Ganesan K. Mineral composition of edible seaweed *Porphyra vietnamensis* // *Food chemistry*. 2007. Vol. 102. N 1. P. 215-218.
97. Reed R. H. Osmoacclimation in *Bangia atropurpurea* (Rhodophyta, Bangiales): the osmotic role of floridoside // *British Phycological Journal*. 1985. Vol. 20. N 3. P. 211-218.
98. Rupérez P. Mineral content of edible marine seaweeds // *Food chemistry*. 2002. Vol. 79. N 1. P. 23-26.
99. Saunders B., Sale C., Harris R. C., Sunderland C. Effect of beta-alanine supplementation on repeated sprint performance during the Loughborough Intermittent Shuttle Test // *Amino acids*. 2012. Vol. 43. N 1. P. 39-47.
100. Shanmugam M., Mody K. H. Heparinoid-active sulphated polysaccharides from marine algae as potential blood anticoagulant agents // *Current Science*. 2000. P. 1672-1683.

101. Sivakumar S. R., Arunkumar K. Sodium, potassium and sulphate composition in some seaweeds occurring along the coast of Gulf of Mannar, India // Asian Journal of Plant Sciences. 2009. Vol. 8. Is. 7. P. 500-504.
102. Stein S. E. An integrated method for spectrum extraction and compound identification from gas chromatography/mass spectrometry data // Journal of American Society of Mass Spectrometry. 1999. Vol. 10. P. 770-781.
103. Stevenson T. T., Furneaux R. H. Chemical methods for the analysis of sulphated galactans from red algae // Carbohydrate Research. 1991. Vol. 210. P. 277-298.
104. Stortz C. A., Cases M. R., Cerezo A. S. Red seaweed galactans. Methodology for the structural determination of corallinan, a different agaroid // Techniques in glycobiology. New York, 1977. P. 567-593.
105. Tabarsa M., Rezaei M., Ramezanzpour Z., Waaland J. R. Chemical compositions of the marine algae *Gracilaria salicornia* (Rhodophyta) and *Ulva lactuca* (Chlorophyta) as a potential food source // Journal of the Science of Food and Agriculture. 2012. Vol. 92 (12). P. 2500-2506.
106. Tarakhovskaya E., Lemesheva V., Bilova T., Birkemeyer C. Early embryogenesis of brown alga *Fucus vesiculosus* L. is characterized by significant changes in carbon and energy metabolism // Molecules. 2017. Vol. 22 (9), 1509.
107. Wahbeh M. I. Amino acid and fatty acid profiles of four species of macroalgae from Aqaba and their suitability for use in fish diets // Aquaculture. 1997. Vol. 159. N 1-2. P. 101-109.
108. Weïwer M., Sherwood T., Linhardt R. J. Synthesis of floridoside // Journal of Carbohydrate Chemistry. 2008. Vol. 27. N 7. P. 420-427.
109. Yongjian X., Kaihong L., Baojun G. Effects of concentrations and ratios of nitrogen and phosphorus on the growth and agar content of *Gracilaria lemaneiformis* (Rhodophyta) // Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering. 2006. Vol. 8. P. 043.
110. Yu S., Blennow A., Bojko M., Madsen F., Olsen C. E., Engelsen S. B. Physico-chemical characterization of floridean starch of red algae // Starch-Stärke. 2002. Vol. 54. N 2. P. 66-74.