

Елена МЕДВЕДЕВА, Хенн КУКК, Дина МИКУЛИЧ

## ИССЛЕДОВАНИЕ СОСТАВА И НЕКОТОРЫХ СВОЙСТВ КРАСНЫХ ВОДОРОСЛЕЙ БАЛТИКИ И ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ НИХ ПОЛИСАХАРИДОВ

Возрастающая потребность народного хозяйства в студнеобразователях обуславливает необходимость расширения сырьевой базы для их производства, поиска новых видов водорослевого сырья.

Эстагар (фурцелларан) — сульфатированный полисахарид, экстрагируемый из красной водоросли *Furcellaria lumbricalis* (Huds.) Lamour. Активная добыча фурцеллярии у берегов СССР на Балтике производится в бухте Кассари, расположенной между о-вами Хийумаа и Сааремаа.

В связи с тем, что в последние годы усиливается антропогенная нагрузка, в первую очередь загрязнение бухт нефтепродуктами, нельзя надеяться на увеличение вылова сырья. В настоящее время вылавливается 800 тонн сырца (Кукк, 1981).

Поскольку в бухте Кассари растет в массовом количестве еще красная водоросль *Phyllophora truncata* (Pallas) Newroth et Taylor f. *angustissima*, нами была поставлена задача изучить возможность ее использования в качестве сырья для получения студнеобразователей.

Ранее проведенными исследованиями установлена неразрывная связь общего химического и углеводного состава таллома фурцеллярии и филлофоры (Красильникова и др., 1979). Результаты исследований свидетельствуют о высоком содержании в талломе обеих водорослей органических веществ, преимущественная часть которых представлена легкогидролизуемыми полисахаридами. Мономерный состав гидролизатов таллома филлофоры идентичен таковому для фурцеллярии как в качественном, так и в количественном отношении. Моносахариды представлены галактозой, глюкозой, арабинозой, ксилозой.

Из данных литературы известно, что полисахарид фурцеллярии содержит в своем составе остатки Д-галактозы, 3,6-ангидрогалактозы; примерно два из пяти остатков сульфатированы (Painter, 1960). Фурцелларан имеет сходство с каррагинаном — включает компоненты различного состава (Pernas и др., 1967). Физико-химические свойства фурцелларана, в частности студнеобразующая способность его растворов определяется составом молекулы. Существенное значение имеет количественное соотношение в молекуле полисахарида галактозы, 3,6-ангидрогалактозы, содержание сульфатных групп — основных составляющих, ответственных за студнеобразующую способность (Aragaki, 1966).

В настоящей работе представлены результаты исследования состава полисахаридов, выделенных из фурцеллярии и филлофоры, и дан сравнительный анализ некоторых свойств, определяющих их практическое использование.

Для сравнительного анализа особенностей состава и свойств проведено выделение полисахаридов из исследуемых водорослей и их фракционирование.

Для исследования взяты образцы фурцеллярии *Furcellaria lumbricalis* и филлофоры *Phyllophora truncata* f. *angustissima*, выловленных в бухте Кассари летом 1980 г.

## Методика

Выделение полисахаридов проведено из обезжиренных образцов водорослей последовательным четырехкратным экстрагированием при следующих условиях. Экстрагирующий реагент вода, температура 90—95 °С, соотношение водорослей и экстрагирующего раствора 1 : 50, 1 : 40, 1 : 30 и 1 : 20 соответственно для первой, второй, третьей и четвертой экстракций. Продолжительность каждой экстракции 2 ч. Объединенный экстракт фильтровали, диализовали против дистиллированной воды. Полисахарид осаждали 80%-ным этиловым спиртом, осадок промывали спиртом, затем эфиром и высушивали в вакуум-экспикаторе над  $P_2O_5$  (Усов и др., 1970; Усов, Кочетков, 1968).

Фракционирование полисахаридов проводили согласно методикам А. Хауга, А. И. Пернаса (Haug, 1959, Pernas и др., 1967). В качестве осадителя использовали хлористый калий, концентрация которого составляла 0,01; 0,025; 0,06; 0,125; 0,3; 1,0 и 1,5 М, концентрация полисахарида — 0,25%. Осаждение проводили смешиванием равных количеств раствора полисахарида и хлористого калия до заданных концентраций. Условия фракционирования подобраны согласно методике Т. И. Пейнтера (Painter, 1960). Полученные осадки отделяли, диализовали против дистиллированной воды и высушивали над  $P_2O_5$ .

Анализ состава полисахаридов и полученных фракций проводили с использованием методов, применяемых при исследованиях водорослевых полисахаридов. Определение содержания 3,6-ангидрогалактозы проводили по реакции с резорцином по В. Яфе (Yarhe, 1960). Содержание сульфатных групп определяли после гидролиза навески полисахарида 3%-ным раствором соляной кислоты в течение 3 ч на кипящей водяной бане с последующим определением в гидролизате (Dodgson, 1968).

Для определения местоположения сульфатных групп в молекулах нерасфракционированных полисахаридов, а также полисахаридов, обработанных щелочью (Pernas и др., 1967), были сняты их ИК-спектры на спектрофотометре «Perkin Elmer» (США) с запрессовкой образцов в таблетки бромистого калия и скоростью сканирования 15 мин. Для расшифровки спектрограмм использовали методику Д. А. Рийса (Rees, 1961).

Определение студнеобразующей способности растворов полисахаридов проведено по механической прочности студней, содержащих 0,5; 1,0; 2,5; 3,0% полисахарида, и по ГОСТу (Водоросли морские..., 1984).

## Обсуждение результатов

Анализ результатов исследования состава полисахаридов и выделенных фракций показал следующее. По содержанию основной составляющей, 3,6-ангидрогалактозы, полисахариды исследуемых водорослей фуцеллярии и филлофоры различаются незначительно. Так, количество 3,6-ангидрогалактозы в полисахариде фуцеллярии составляет 29,9% от сухого вещества. Значительное количество этой составляющей содержится и в полисахариде филлофоры, ее содержание достигает 24,5%.

Существенное различие наблюдается в содержании сульфатных групп полисахаридов фуцеллярии и филлофоры. Если в полисахариде фуцеллярии их количество не превышает 17,7% и близко к таковому для промышленного образца «датского агара» (Smidsrod и др., 1967), то полисахарид филлофоры содержит 23,9% сульфатных групп.

В результате фракционирования образцов полисахаридов установлено, что осаждение полисахарида фуцеллярии проходит в широком диапазоне концентраций осадителя. Уже при концентрации хлористого калия 0,025 М удается осадить более 50% полисахарида. Во всем диапазоне концентраций хлористого калия отчетливыми различиями обладают лишь две фракции: осажденная и растворимая. Осажденные фракции практически не отличаются по содержанию 3,6-ангидрогалактозы, количество которой составляет в них более 30%. В растворимой фракции содержание этой составляющей невелико — 11,5%.

Высокое содержание в осажденной фракции полисахарида фуцеллярии 3,6-ангидрогалактозы и низкое содержание в ней (около 15%) сульфатных групп дает основание предположить, что данная фракция имеет сходство с каппа-каррагинаном, что хорошо согласуется с данными литературы по составу «датского агара».

Попытка расфракционировать полисахарид филлофоры не дала положительного результата: при прибавлении раствора хлористого калия к раствору полисахарида с последующим выдерживанием его в заданных условиях не происходило какого-либо заметного расслоения, наблюдалось лишь незначительное сгущение раствора.

Сходство в составе нерасфракционированных образцов полисахаридов, а именно, наличие сульфатных групп и высокое содержание в молекулах 3,6-ангидрогалактозы определило целесообразность проведения сравнительного анализа их физико-химических свойств, в частности студнеобразующей способности растворов полисахарида фуцеллярии показал, что 2,5%-ные растворы этого полисахарида при температуре 18—20 °С образуют студни прочностью порядка 300—350 г. В то же время, как водные, так и сахарно-водные растворы полисахарида филлофоры в интервале концентраций 0,5—3,0% обладают низкой студнеобразующей способностью, величина которой значительно ниже регламентируемой требованиями (Агар..., 1975).

Исходя из данных литературы, при анализе причин низкой студнеобразующей способности растворов полисахарида филлофоры было предположено, что фактором, оказывающим отрицательное влияние на формирование студневой структуры в системах этого полисахарида, может являться наличие в его молекуле значительного количества сульфатных групп, а также определенное их расположение в углеводной цепочке (Persival, 1972).

Действительно, при анализе спектрограмм исследуемых образцов полисахаридов обнаружен пик максимума поглощения для обоих полисахаридов в области  $\sim 850 \text{ см}^{-1}$ , что свидетельствует о положении сульфатных групп в молекулах при С-4 остатка галактозы. Однако наличие пика максимума поглощения в области  $\sim 805 \text{ см}^{-1}$ , наблюдаемое для образца полисахарида филлофоры, свидетельствует, что сульфатные группы в молекуле этого полисахарида располагаются также и при С-2 остатка 3,6-ангидрогалактозы. Этот пик не исчезает и после проведения щелочной обработки полисахарида. В спектрограмме образца полисахарида фуцеллярии такой пик отсутствует.

Таким образом, наличие в молекуле полисахарида сульфатных групп при С-2 в остатке галактозы с защищенной гидроксильной группой при С-3 обеспечивает стабильность этой группы к щелочи. Как следует из данных литературы, такое расположение сульфатных групп в полимерной цепочке водорослевых полисахаридов может оказывать ингибирующее влияние на процесс студнеобразования полисахаридных систем вплоть до полной его блокировки (Persival, 1972), что фактически и наблюдается для полисахарида филлофоры.

## Выводы

Получены данные по составу — содержанию 3,6-ангидрогалактозы, сульфатных групп, и студнеобразующей способности полисахаридов красных водорослей *Furcellaria lumbricalis* и филлофоры *Phyllophora truncata* f. *angustissima*.

Установлены различия в осаждаемости хлористым калием и в студнеобразующей способности растворов полисахаридов фуцеллярии и филлофоры. Анализ сходств и различий в ИК-спектрах исследуемых полисахаридов указывает на специфические особенности строения полисахарида филлофоры, а именно, на присутствие сульфатных групп в положении С-2 остатка 3,6-ангидрогалактозы, что может являться причиной низкой студнеобразующей способности растворов этого полисахарида.

Полученные данные позволяют заключить, что в связи со специфическими особенностями строения полисахарида филлофоры эта водоросль не может являться самостоятельным сырьем для получения высококачественных студнеобразователей. Необходим поиск условий химической модификации молекулы этого полисахарида для получения таких студнеобразователей.

## ЛИТЕРАТУРА

- Агар из морской водоросли фуцеллярии. ОСТ 15-94-75.  
Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа. ГОСТ 26185-84.  
Красильникова С. В., Микулич Д. В., Медведева Е. И., Кярк Ю. А., Маурер М. Э.-В. Изучение химического состава и обоснование путей использования малозученных и перспективных водорослей Черного и Балтийского морей // Тез. докл. III Всесоюз. совещ. по морской альгологии-макрофитобентосу. Киев, 1979, 80.  
Усов А. И., Кочетков Н. К. Полисахариды водорослей. Полисахариды красной водоросли *Odonthalia coymbifera* (Gmel.) I. Ag. Выделение 6-0-метилгалактозы // Ж. общ. химии, 1968, 38 (С), вып. 2, 234—238.  
Усов А. И., Рехтер И. А., Кочетков Н. К. Полисахариды водорослей. Изучение  $\alpha$ -полисахарида из *Tichocarpus crinitus* (Gmel.) RUPR // Ж. общ. химии, 1970, 40 (СП), вып. 12, 2732—2737.  
Araki, C. Some recent studies of the polysaccharides of agarophytes // Proc. Fifth Intern. Seaweed Symposium (Halifax, 1965). New York; London; Paris, 1966, 3—17.  
Dodgson, K. S. Determination of inorganic sulphate in studies on the enzymic and non-enzymic hydrolysis of carbohydrate and other sulphate esters // Biochem. J., 1968, 78, 312—319.  
Haug, A. Fractionation of alginic acid // Acta Chem. Scand., 1959, 13, 601—603.  
Kukk, H. Inimtegevuse mõjust Väinamere tõõnduslikule punavetikale agarikule (*Furcellaria lumbricalis*) // Inimtegevus ja keskkonnakaitse. Tallinn, 1981, 79—81.  
Painter, T. I. The polysaccharides of *Furcellaria fastigiata*. Isolation and partial mercaptolysis of a gel-fraction // Can. J. Chem., 1960, 38, 112—118.  
Pernas, A. I., Smidsrod, O., Larsen, B., Haug, A. Chemical heterogeneity of carrageenans as shown by fractional precipitation with potassium chloride // Acta Chem. Scand., 1967, 81, 98—110.  
Persival, E. Chemistry of agaroides, carrageenans and furcellarans // J. Sci. Agric. Soc. Finl., 1972, 23, 933—940.  
Rees, D. A. Estimation of the relative amounts of isomeric sulphate ester in some sulphated polysaccharides // J. Chem. Soc., 1961, 33, 5168—5171.  
Smidsrod, O., Larsen, B., Pernas, A. I., Haug, A. The effect of alkali treatment on the chemical heterogeneity and physical properties of some carrageenans // Acta Chem. Scand., 1967, 21, 2585—2594.  
Yaphe, W. Colorimetric determination of 3,6-anhydrogalactose in marine algae polysaccharides // Anal. Chem., 1960, 32, 1327—1331.

Таллинское отделение Балтийского  
научно-исследовательского института  
рыбного хозяйства

Поступила в редакцию  
2/II 1988

Одесский инженерно-строительный институт

LÄÄNEMERE PUNAVETIKATE JA NENDEST ERALDATUD  
POLÜSAHHARIIDIDE KOOSTISE JA OMADUSTE UURIMINE

Seoses üha kasvava vajadusega tardainete järele ja punavetika *Furcellaria lumbricalis* varude piiratudusega meie rannikumeres võeti vaatluse alla punavetikas *Phyllophora truncata* f. *angustissima* leiduvate polüsahhariidide sobivus tardainete tootmiseks. Selgus, et polüsahhariidide ehituse omapära tõttu ei sobi punavetikas *Phyllophora truncata* f. *angustissima* tardainete tootmiseks.

Yelena MEDVEDYEVA, Henn KUKK, Dina MIKULICH

ON THE COMPOSITION AND QUALITIES  
OF THE BALTIC SEA RED ALGAE AND CONSTITUENT POLYSACCHARIDES

In connection with the ever growing need for congealers and limited reserves of the red alga *Furcellaria lumbricalis* in our coastal waters, attention was focused on *Phyllophora truncata* f. *angustissima* and polysaccharides comprised in it for elucidating its suitability for producing congealers.

As a result it was established that the peculiar structure of polysaccharides does not enable to use the red alga *Phyllophora truncata* f. *angustissima* as a source of congealing matters.