

Г.К. Барашков

**Сравнительная биохимия
водорослей**

**Москва
«Книга по Требованию»**

УДК 57
ББК 28
Г11

Г11 **Г.К. Барашков**
Сравнительная биохимия водорослей / Г.К. Барашков – М.: Книга по Требованию, 2021. – 336 с.

ISBN 978-5-458-48429-9

Монография является сводкой по эволюционной и экологической биохимии водорослей. Рассматриваются взаимоотношения водорослей между собой и со средой с точки зрения их химического состава. На основании многочисленных литературных и авторских данных приводится частная химия 11 отделов водорослей, таблица их химического состава и гипотетическая схема филогенетических взаимоотношений. Оценивается роль водорослей в природе. Уделено внимание сезонным изменениям их химизма. Таблиц 13. Иллюстраций 21. Список литературы — 1368 названий. Формул 15.

ISBN 978-5-458-48429-9

© Издание на русском языке, оформление
«YOYO Media», 2021

© Издание на русском языке, оцифровка,
«Книга по Требованию», 2021

Эта книга является репринтом оригинала, который мы создали специально для Вас, используя запатентованные технологии производства репринтных книг и печати по требованию.

Сначала мы отсканировали каждую страницу оригинала этой редкой книги на профессиональном оборудовании. Затем с помощью специально разработанных программ мы произвели очистку изображения от пятен, клякс, перегибов и попытались отбелить и выровнять каждую страницу книги. К сожалению, некоторые страницы нельзя вернуть в изначальное состояние, и если их было трудно читать в оригинале, то даже при цифровой реставрации их невозможно улучшить.

Разумеется, автоматизированная программная обработка репринтных книг – не самое лучшее решение для восстановления текста в его первоизданном виде, однако, наша цель – вернуть читателю точную копию книги, которой может быть несколько веков.

Поэтому мы предупреждаем о возможных погрешностях восстановленного репринтного издания. В издании могут отсутствовать одна или несколько страниц текста, могут встретиться невыводимые пятна и кляксы, надписи на полях или подчеркивания в тексте, нечитаемые фрагменты текста или загибы страниц. Покупать или не покупать подобные издания – решать Вам, мы же делаем все возможное, чтобы редкие и ценные книги, еще недавно утраченные и несправедливо забытые, вновь стали доступными для всех читателей.



Серия Книжный Ренессанс

www.samizday.ru/reprint

логических и биохимических особенностях [17, 81, 558, 862].

Для эволюционной ботаники сравнительные биохимические и физиологические исследования открывают пути создания более обоснованных филогенетических схем взаимоотношений водорослей и других организмов, а также единой систематики низших растений.

Для гидробиологии физиолого-биохимические исследования водорослей чрезвычайно важны, поскольку они позволяют существенно расширить и углубить наши представления о проблеме продуктивности, т. е. о поступлении и расходовании энергии, накоплении живого вещества, борьбе «за отрицательную энтропию» [243]. Большое значение имеют физиолого-биохимические данные также для понимания механизмов взаимных влияний организмов посредством их выделений (аллелопатия) [83].

Около $\frac{3}{4}$ поверхности нашей планеты занимают различные водоемы. Условия для осуществления фотосинтеза в них по некоторым соображениям благоприятнее, чем на суше (обеспеченность водой и питательными солями, большая глубина фотосинтетической зоны, отсутствие надобности в структурных тканях и отсутствие энергетических затрат на испарение, сравнительно большое постоянство внешних условий и т. п.). Если считать, что эффективность утилизации энергии Солнца одинакова у водных и наземных растений [52], а водные растения продуцируют около $7 \cdot 10^{13}$ т органического вещества [37], то можно сделать вывод, что от $\frac{1}{2}$ до $\frac{9}{10}$ общего количества органики и кислорода на земном шаре образуют водоросли [51, 139, 1086].

Биология стоит сейчас перед необходимостью перейти к экспериментальному изучению эволюции [51, 117, 491, 1057].

Из-за очень широкой вариабельности, изменчивости состава, зависимости химизма от факторов внешней среды большое значение приобретает изучение вопросов экологической биохимии для обсуждения вопросов эволюции и в первую очередь для ответа на вопрос о биохимической специфичности отдельных таксонов водорослей.

Под влиянием сезонных колебаний экологических факторов в водорослях происходят крупные физиологические изменения, что сказывается на их химическом со-

стве. Понятно, что необходимы прямые исследования биохимической специфики того или иного вида в ходе его жизненного цикла, однако таких исследований не проводилось. Поэтому на примере сравнительного изучения сезонных колебаний химического состава водорослей можно выявить лишь общие тенденции связи факторов среды с обменом веществ.

Исходя из изложенного, книга подразделена на три части. В первой собраны литературные данные и данные автора по химическому составу водорослей всех отделов. Во всех 11 разделах материал расположен в аналогичном порядке.

Сравнительно небольшое место отведено для данных по минеральному составу: с одной стороны, в подавляющем большинстве случаев наличие или отсутствие того или иного элемента не является специфичным для водорослей, с другой — имеются хорошие сводки по элементарному химическому составу водорослей [54, 1328]. Отметим, что в тексте приведены названия видов водорослей в соответствии с оригинальными работами, даже если они отличаются от современного названия.

Во второй части книги приведена таблица химического состава водорослей всех отделов и гипотетическая схема филогенетических взаимоотношений водорослей. Сделана попытка составить простой химический «определитель» водорослей, правда, пока лишь для крупных систематических единиц — отделов.

В третьей части книги приведены данные по отдельным вопросам экологической биохимии, в первую очередь касающимся сезонных изменений химизма морских водорослей и влияния некоторых экологических факторов на химический состав.

В заключение оценивается роль водорослей в природе, как начальных звеньев пищевых цепей и как источника физиологически-активных веществ, выделяемых в окружающую среду.

Автор выражает сердечную признательность профессорам М. М. Голлербаху, А. В. Топачевскому, докторам биол. наук А. Д. Александровой-Зиновой, К. А. Гусевой, М. В. Гусеву, П. А. Колесникову и Л. А. Сиренко; кандидатам биол. наук С. А. Баранову, Л. А. Эрману и доценту М. М. Телитченко за доброжелательную критику рукописи. Автор искренне благодарит акад. А. И. Опарина за постоянное внимание к работе над книгой.

ЧАСТНАЯ ХИМИЯ ВОДОРΟΣЛЕЙ

Понятие «водоросли» — собирательное. К ним относятся низшие растения, обитающие в водоемах или других влажных местах и в почве. В систематическом отношении эта группа растений чрезвычайно разнообразна. В ботанике наблюдается некоторое расхождение в терминологии при обозначении определенных систематических подразделений водорослей. Большинство современных ботаников называет отдельные наиболее крупные родственные группы водорослей отделами («division»), другие делят водоросли на группы в ранге типов или классов. По Международным правилам ботанической номенклатуры высшие таксоны водорослей следует называть «отделами». Сейчас насчитывается 11 таких отделов [1195]:

1. Сине-зеленые водоросли (Cyanophyta)
2. Красные водоросли (Rhodophyta)
3. Крпптофитовые водоросли (Cryptophyta)
4. Перидиниевые, или пиррофитовые, водоросли (Pyrrhophyta)
5. Диатомовые водоросли (Bacillariophyta)
6. Бурые водоросли (Phaeophyta)
7. Золотистые водоросли (Chrysophyta)
8. Желто-зеленые водоросли (Xanthophyta)
9. Эвгленовые водоросли (Euglenophyta)
10. Зеленые водоросли (Chlorophyta)
11. Харовые водоросли (Charophyta)

Водоросли каждого из названных отделов заметно отличаются от представителей других или по строению клеток, или по особенностям размножения, или по обмену веществ, что проявляется в разном химическом составе как самих клеток водорослей, их пигментном составе, так и запасных веществ.

Иногда перечисленные выше отделы водорослей делят на две большие группы, основываясь только на величине и морфологическом строении растений. Крупные, многоклеточные растения, относящиеся к бурым,

красным, зеленым и харовым водорослям, называются в этой терминологии «макрофитами», остальные, микроскопические растения — «микрофитами». Главным образом последние составляют группу водорослей, называемую гидробиологами «фитопланктоном», в отличие от «фитобентоса».

Вышеприведенный порядок перечисления отделов водорослей отражает современные представления ботаников о родстве отдельных типов. Еще недавно широко распространенная схема Пашера [146, 1030] в настоящее время не удовлетворяет ботаников, поскольку в ней жгутиковые приняты за первичные формы водорослей.

СИНЕ-ЗЕЛЕННЫЕ ВОДРОСЛИ (СУАНОРНУТА)

В отдельные периоды года в водоемах разных широт сине-зеленые водоросли составляют значительную долю фитопланктона. Набор пигментов в них сходен с таковым у красных водорослей, но преобладание фикоциана над фикоэритрином и различные соотношения фикобилинов с хлорофиллом и каротиноидами обуславливают их синевато-зеленую окраску. Для этих водорослей характерен прокариотный тип внутриклеточной организации: отсутствие видимого деления содержимого их клеток на протоплазму, дифференцированное ядро и пластыди. У них не обнаружено организованных хромосом, телец Гольджи и митохондрий, т. е. в этом отношении они напоминают бактерии. Это сходство дополняется отсутствием гистонов, не обнаруженных в водорослях родов *Oscillatoria*, *Aphanocapsa*, *Anabaena* и *Polycystis* [490]. Нередко сине-зеленые водоросли живут в условиях (температура, освещение, радиация), при которых другие организмы не встречаются. Например, *Romeria gracilis* и *Synechocystis minuscula* росли и размножались в контурах ядерного реактора при уровне радиации 10 рад/ч, доводясь светом от эффекта Черенкова, возникающим при сильном облучении воды [707].

Представители сине-зеленых водорослей нередко являются объектами лабораторных исследований, причем некоторые из них обладают способностью усваивать атмосферный азот. В настоящее время проведено много исследований по фотосинтезу, минеральному питанию и

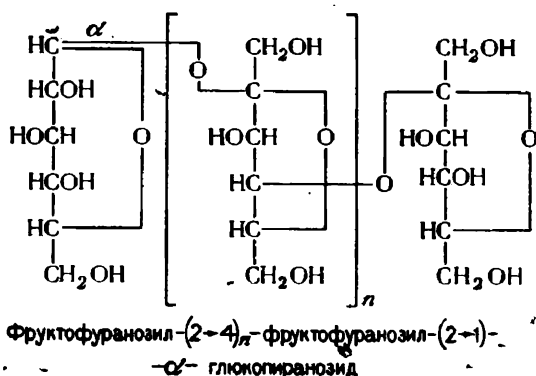
азотфиксации водорослей, поэтому все большее внимание уделяется изучению химического состава как основы для понимания происходящих в водорослях процессов [32, 81, 222].

Углеводы. Общее количество углеводов в сине-зеленых водорослях достигает в отдельных случаях 70%, т. е. столько же, сколько в красных и бурых водорослях. Обычно же оно меньше. Так, у *Aphanizomenon flos-aquae* и *Anabaena flos-aquae*, собранных в период цветения Куйбышевского и Рыбинского водохранилищ, углеводов было соответственно 6,6 и 11,5% органической части водорослей [186]. У *Aph. flos-aquae* и *Microcystis aeruginosa*, собранных в Цимлянском водохранилище, содержание углеводов равнялось соответственно 40,3 и 52,2% сухого вещества [55]. У *A. variabilis* углеводов было 25,6%, у *Calothrix elenkinii* — 51%. У *A. oscillarioides*, *Sphaeronostoc coeruleum*, *Amorphonostoc paludosum* и *Stratonostoc linckia* общее количество углеводов колебалось между указанными величинами. При этом относительное количество углеводов увеличивалось при недостатке в среде азота [204]: у *Nostoc sp.* до 21,3%, у *Pseudonostoc sp.* до 49%, причем все исследованные виды и штаммы, а их было соответственно 11 и 14, имели различное соотношение отдельных углеводных фракций: экстрагированные 10%-ной трихлоруксусной кислотой, экстрагированные 6%-ным едким кали и нерастворимый остаток [135].

Определение восстанавливающих сахаров в спиртовых экстрактах сине-зеленых водорослей при помощи жидкости Фелинга обычно дает отрицательный результат. С помощью хроматографии на бумаге и на колонках из целлюлозы и угля удается обнаружить до 40 мг% сухого вещества моноз. Столько же глюкозы, галактозы, фруктозы, ксилозы, рамнозы и неидентифицированной ангидрогексозы было обнаружено в этанольных экстрактах *Rivularia bullata* и *Nostoc commune*. Было найдено также 300—400 мг% полиолов, главным образом маннита с примесью глицерина, сорбита и неидентифицированного гептита [1083].

Из дисахаридов в сине-зеленых водорослях встречается трегалоза, которая отмечена еще лишь у грибов и красных водорослей. У *Rivularia bullata* содержание трегалозы достигало 550 мг%. Кроме того, обнаружено

20 мг% сахарозы, а также фруктозиды. У *Nostoc commune* трегалозы не найдено, а фруктозидов было больше, чем у *Rivularia*. Фруктозиды сине-зеленых по строению не совсем обычны. Например, среди олигосахаридов *Tolypothrix tenuis* обнаружены представители нового типа природных фруктанов — фруктофуранозил-(2 → 4)_n-фруктофуранозил-(2 → 1)-α-гликопиранозиды [1289].



Полисахариды сине-зеленых водорослей исследованы недостаточно. Большинство исследователей считают, что основным компонентом этих водорослей являются слизеподобные полиозы, сходные с таковыми у красных водорослей [559, 560]. Следует отметить, что успехи в выяснении структуры этих полиоз были весьма незначительными отчасти из-за их исключительной устойчивости как к кислотному, так и к щелочному гидролизу.

Кроме слизей и «крахмала», изредка находят вещество, реагирующее как целлюлоза при окраске йодом и серной кислотой [828]. С помощью электронного микроскопа в оболочках были обнаружены фибриллы целлюлозоподобного вещества [509, 1170]. Однако целлюлоза в *Oscillatoria splendida* не была найдена [75].

Слизеподобные полисахариды сине-зеленых водорослей хорошо извлекаются с помощью экстракции горячей водой [708, 828, 1038, 1039]. В гидролизатах пресноводных водорослей *Phormidium tenue* была найдена рамноза, манноза, глюкоза и галактоза, маннуоновая кислота, а в *Rivularia bullata* и *Nostoc commune*, кроме того, арабиноза [1038]. В составе слизеподобного поли-

сахарида из *Calothrix scopulorum* нашли эфирносвязанную серную кислоту, нейтрализованную кальцием. Небольшое количество сульфополиоз отмечено при гистохимическом изучении *Microcystis aeruginosa* [184]. Это сходство с полиозами красных водорослей дополняется трудностью гидролиза. Так, слизь *Nostoc muscorum* гидролизовалась примерно на 60% [708]. Остальная часть слизи была значительно устойчивее к гидролизу и состояла из урановых кислот: глюкуроновой, галактуроновой, а также лактона глюкуроновой кислоты. Удалось установить, что, несмотря на устойчивость к гидролизу этого полисахарида, в нем имеется около 30% гексурановых кислот, 10% рамнозы, 25% ксилозы и 35% галактозы с небольшой примесью глюкозы и неидентифицированного сахара.

Очень устойчивый к гидролизу полисахарид выделен из *Anabaena cylindrica*. После продолжительного гидролиза в нем обнаружили галактозу, глюкозу, ксилозу, арабинозу и глюкуроновую кислоту в соотношении 1:5:4:1:1:4. На основании положительного вращения экстрактов можно полагать, что большинство связей в этой полиозе находится в α -форме. После гидролиза ацетилированного полисахарида были обнаружены те же сахара, что и без ацетилирования его [357].

«Крахмал сине-зеленых» — слизеподобный полисахарид, который у сине-зеленых водорослей имеет функцию запасного вещества. Он обнаруживается по красно-коричневой окраске йодом [401, 675], хорошо растворим в воде, имеет в растворе большое положительное вращение, легко гидролизуется солодовой вытяжкой и минеральными кислотами, но не уксусной кислотой [708]. При ферментативном гидролизе получается мальтоза и глюкоза [828], что позволяет предполагать наличие α -1,4-связей, хотя этот тип связи может быть не единственным. Существуют данные о наличии в этих водорослях гликогена, однако не исключено, что в этом случае за гликоген принимают описываемую полиозу.

Крахмал сине-зеленых, синтезированный из глюкозо-1-фосфата ферментами из *Oscillatoria princeps*, содержал 14—16 глюкозных остатков в молекуле. Остальные свойства, такие, как растворимость в холодной воде и окраска йодом, совпадали со свойствами природного полисахарида. Интересно отметить, что состав изофер-

ментов, катализирующих синтез полиглюкозидов у *Oscillatoria princeps*, оказался качественно подобным такому у красных водорослей *Rhodomenia pertusa* и зеленых *Spirogyra sp.*, но их соотношение было различным [574—576, 578]. Ассимилированный пленкой *Synechococcus sp.* C¹⁴ из меченого бикарбоната оказывался сначала в основном в полисахаридах, затем постепенно переходил в липиды и оболочки клеток [389].

В оболочках *Anacystis nidulans* найдено 23,8% углеводов, 8,9% азота, 27,6% белка и 36% липидов. Полисахаридная фракция, выделенная из них фенол-водной экстракцией, после кислотного гидролиза состояла главным образом из маннозы и небольших количеств глюкозы, галактозы и фукозы [511].

Исследование оболочек, выделенных из *Phormidium uncinatum*, показало наличие в них мукополимеров в количестве до 50% сухого вещества. В качестве мономеров были найдены мураминокислота и глюкозамин в соотношении 2:3. Электронномикроскопические наблюдения подтвердили наличие мукополимерного каркаса, обеспечивающего жесткость оболочек. Мукополимеры хорошо гидролизуются лизоцимом, а их синтез в растущих водорослях можно было нарушить добавлением пенициллина, который блокирует этот синтез и у бактерий [573]. В клеточных оболочках *Chlorogloea fritschii* и *Anacystis nidulans* были обнаружены лишь следы глюкозы. Вместо целлюлозы и пектиновых веществ в них имелся мукополимер, который состоял из глюкозамина (1,34 молярной единицы), галактозамина (1,2 молярной единицы), мураминокислоты (1,07 молярной единицы), диаминопимелиновой кислоты (1,0 молярная единица), глутаминовой кислоты (1,52 молярной единицы) и аланина (2,4 молярной единицы). Следовательно, состав оболочек сходен с таковыми у грамотрицательных бактерий и риккетсий [510]. Около 50% структурного вещества оболочек клеток *Anacystis nidulans*, *Phormidium foveolarum* и *Tolypothrix tenuis* составлял мукополимер «муреин». В его состав входит несколько компонентов: N-ацетил-мураминокислота и N-ацетил-глюкозамин, которые связаны в длинную цепь глюкозидными связями типа 1,4 и 1,6. Кроме того, в муреин входят глутаминовая и диаминопимелиновая кислоты и аланин. Обычное молярное соотношение этих

компонентов (соответственно 1:1:1:1:2) у разных водорослей может колебаться. Наибольшие изменения претерпевает количество глюкозамина. Так, у *Anacystis nidulans* на 1 моль диаминопимелиновой кислоты приходилось около 2 молей ацетил-глюкозамина, т. е. наблюдалось соотношение 1:2:1:1:2 [695].

Азотсодержащие вещества. Количество азотсодержащих веществ в сине-зеленых водорослях довольно велико. Общее содержание азота в *Anabaena cylindrica* достигало 6,51% сухого вещества, белка — примерно 35% [568]. У *A. variabilis* и *A. oscillarioides*, а также четырех других видов содержание общего азота колебалось от 5,1 до 8,3%, а белков — от 23,7 до 40% сухого вещества [204]. Такие же величины получены для безбактериальных культур *Mastigocladus laminosus*, *Nostoc muscorum*, *Lyngbya aestuarii*, *Phormidium uncinatum* — 6,5—7,5% общего азота. У азотфиксирующих видов *M. laminosus* и *P. uncinatum* оказалось меньше аспарагиновой и глутаминовой кислот, чем у других видов, росших на нитрате [207]. У *Aphanizomenon flos-aquae* и *Anabaena flos-aquae* азота было соответственно 13,9 и 10,4%, а белка 82,6 и 57,9% органической части водорослей. Это весьма большая величина, если учесть, что зольность водорослей составляла всего 4,75 и 9,2% сухого вещества [186]. В отличие от большинства водорослей у сине-зеленых нет связи между низким содержанием липидов и высоким содержанием азота в клетках [453].

Аминокислотный состав водорослей независимо от видовой и даже типовой принадлежности в общем сходен. Так, в клеточных оболочках сине-зеленых *Lyngbya sp.* и *Nostoc sp.* и зеленых водорослей *Chlorella pyrenoidosa*, *C. vulgaris*, *C. ellipsoidea*, *Scenedesmus obliquus* в отличие от характерных для каждого вида комбинаций аминокислотных остатков найдены общие для всех видов аминокислоты. Лишь у *Nostoc sp.* обнаружен оксипролин. У обеих сине-зеленых водорослей найдены составные части мукополимера: мураминовая и диаминопимелиновая кислоты [1080].

Из индивидуальных белков в сине-зеленых водорослях известны билипротейны фикоэритрин и фикоциан, являющиеся дополнительными пигментами. Сравнительное исследование этих белков у *Arthrospira sp.* показа-

ло, что имеется 2 фикоциана — С-фикоцианин и алло-фикоцианин, отличающиеся максимумами спектров поглощения [615, 634, 998]. С помощью хроматографии на сефадексе водного экстракта из *Phormidium autumnale* обнаружено, что фикоэритринов также два — С-фикоэритрин и В(С)-фикоэритрин с максимумами поглощения 543 и 565 нм [992]. Кроме того, в клетках некоторых водорослей были обнаружены гранулы, состоявшие из запасного билипротеина цианофизина [1365]. В *Tolypothrix tenuis* и *Anabaena cylindrica* обнаружен синий фикобилиновый пигмент, предположительно билитриен, сходный по оптическим свойствам с биливердином. Он, по-видимому, является составной частью фикоэритрина и сходен также с билидиеновым фикоэритробилином [592, 593].

С-фикоцианин из *N. muscorum* состоял из аминокислот (85,21%), а С-концевой аминокислотой оказался серин в количестве 2 остатка на молекулу [1087]. Полная молекула С-фикоцианина из *Plectonema calothricoides*, по данным электронного микроскопирования и применения контрастной техники, вероятно, состояла из 6 глобулярных мономеров, электростатически связанных в гексаметры. Хлорофилл может соединяться с любым из мономеров этого гексаметра, что способствует передаче энергии [345].

Обнаружено, что образование того или иного фикобилинового пигмента зависит от спектрального состава света. Красный свет (600—650 нм) вызывает образование фикоцианина и тормозит синтез фикоэритрина. Зеленый свет, наоборот, приводит к синтезу фикоэритрина [590]. Подобные результаты получены с *Nodularia sp.*, *Anabaena variabilis* и *Hapalosiphon fontinalis* [103].

Большое внимание уделяется сейчас изучению протетических групп билипротеинов — фикобилинов, которые имеют те же тетрапиррольные группировки, что и хлорофилл, но не замкнутые в виде кольца. Найдены некоторые индивидуальные отличия у фикобилинов *Arthrospira maxima*, *Nostoc muscorum*, *Anabaena cylindrica* и *A. variabilis*, в частности в способности к изомеризации и устойчивости к кислотному гидролизу [1001]. Химическое сходство фикобилинов и хлорофилла проявляется и в том, что скорость включения C^{14} в их тетрапиррольные группировки при разных температурных