

И.И. Осовская, А.А. Приходько

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
В БИОТЕХНОЛОГИИ И БИОИНЖИНИРИНГЕ**

**МОРСКИЕ ВОДОРОСЛИ.
ПРИМЕНЕНИЕ В БИОТЕХНОЛОГИИ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2020

**МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ**

**ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ
ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
ПРОМЫШЛЕННЫХ ТЕХНОЛОГИЙ И ДИЗАЙНА»**

ВЫСШАЯ ШКОЛА ТЕХНОЛОГИИ И ЭНЕРГЕТИКИ

И.И. ОСОВСКАЯ, А.А. ПРИХОДЬКО

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
В БИОТЕХНОЛОГИИ И БИОИНЖИНИРИНГЕ**

**МОРСКИЕ ВОДОРОСЛИ.
ПРИМЕНЕНИЕ В БИОТЕХНОЛОГИИ**

Учебное пособие

Санкт-Петербург

2020

УДК 676:634 (075)

ББК 24.5 я7

О 352

Осовская И.И., Приходько А.А. Морские водоросли. Применение в биотехнологии. / учебное пособие: ВШТЭ СПбГУПТД. СПб., 2020.-78 с.

Учебное пособие содержит характеристику морских водорослей, которые являются одними из самых важных и уникальных живых организмов в природе. Особое внимание уделено классификации водорослей, их строению, описанию химического состава и свойств. Рассмотрены вопросы влияния климатических факторов, физико-химические проблемы стерилизации, биологическая активность водорослей.

В пособии содержатся сведения об экстракции – важнейшем способе разделения и концентрирования веществ. Приведены теоретические основы методов экстракции.

Учебное пособие рекомендовано в качестве учебного материала для бакалавров и магистров, обучающихся по направлению «Химическая технология».

Рецензенты: зав. кафедрой технологии, бумаги и картона. докт. техн. наук Смолин А.С.; зав. кафедрой материаловедения и технологии машиностроения канд. хим. наук. Евдокимов А.Н.

Подготовлено кафедрой физической и коллоидной химии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рекомендовано методической комиссией Института технологии ВШТЭ СПбГУПТД.

Рекомендовано к изданию ред.-изд. советом в качестве учебного пособия.

Редактор Л. Я. Титова

Темплан 2020, поз.15

Подп. к печати 26.02.2020. Формат 60х84/16. Бумага тип №1. офсетная. Печ.л.5.0; уч.-изд.л. 5.0; Тираж 30 экз. Изд. №15

Печать
Заказ

Ризограф Высшей школы технологии и энергетики СПбГУПТД, 198095, СПб., ул. Ивана Черных, 4.

ISBN 978-5-91646-136-7

© Высшая школа технологии и энергетики
СПбГУПТД, 2020

© Осовская И.И., 2020

© Приходько А.А., 2020

Оглавление

Введение.....	5
1. Характеристика полисахаридов.....	7
2. Строение морских водорослей.....	9
3. Классификация водорослей.....	11
3.1 Бурые водоросли	13
3.2 Красные водоросли	25
3.3 Зеленые водоросли	32
4. Физико-химические проблемы стерилизации водорослей.....	36
5. Роль климатических факторов в распределении разнообразия водорослей.....	38
6. Биологическая активность морских водорослей и применение в медицине.....	39
6.1 Водоросли - источник промышленного сырья.....	43
6.2 Использование водорослей для биологического анализа воды.....	48
6.3 Использование водорослей в геологии.....	52
7. Водоросли - агенты самоочищения естественных водоемов и доочистки сточных вод в системах искусственной очистки.....	54
8. Токсическое влияние отдельных видов водорослей	58
9. Основные понятия экстракции биологически активных веществ.....	61
9.1 Свойства экстрагентов.....	64
9.2 Условия экстракции вещества.....	66
9.3 Жидкостная экстракция.....	67
9.4 Методы жидкостной экстракции.....	68
9.5 Гравитационный полый распылительный экстрактор.....	70
9.6 Экстракция и растворение в системе твердое тело – жидкость.....	72
9.7 Экстрагирование твердого вещества из твердого тела.....	74
Библиографический список.....	78

Введение

Водорослями называются преимущественно водные растительные организмы, питающиеся фототрофно, которые используют свет для получения энергии за счет окислительного фотосинтеза, с талломным типом строения вегетативного тела. Понятие «водоросли» является не систематическим, а биологическим. К водорослям относится целый ряд отделов органического мира, возникших в разное время и от разных предков, включая прокариоты фотосинтезирующие с выделением кислорода. Наука, изучающая водоросли, называется альгологией. Начало альгологии как науки можно датировать серединой 17 в. когда в 1753 г. К. Линней в своем 24 классе *Cryptogam* выделил порядок *Algae* – водоросли. Сюда он включил губки, лишайники, грибы, печеночные мхи, папоротникообразные и собственно водоросли. Предметом альгологии является исследование окислительных фотоавтотрофов в самом широком плане, включая флору, морфологию и систематику, филогению и эволюцию, экологию и другие аспекты их изучения. Для современного периода альгологии характерно интенсивное развитие экологического, физиологического и ценологического направлений, стремление внедрить результаты, полученные альгологией, в практику.

Морские водоросли имеют важное хозяйственное значение и используются как источники продуктов питания, биологически активных веществ и материалов медико-биологического назначения. Они также широко применяются в биотехнологии.

Источники этих полимеров — бурые и красные водоросли, в меньшей степени - морские травы. Основные полисахариды бурых водорослей — природные полимеры, относящиеся к группе полиуронидов, их макромолекулярные цепи построены из циклических сахаридных звеньев карбоксилсодержащих уроновых кислот. Важнейшими соединениями последней группы являются альгиновые кислоты. Полисахариды

большинства красных водорослей — сульфатированные галактаны, состоящие из циклических сахаридных звеньев с сульфогруппами. К сульфатированным галактанам относятся агар и каррагинаны.

Водоросли — обширная группа разнородных в систематическом отношении организмов (как прокариот, так и эукариот), поэтому водоросли представляют собой группу скорее экологическую, объединенную водным образом жизни. Общим для всех водорослей является также наличие хлорофилла и обусловленное этим автотрофное питание — способность синтезировать на свету органические вещества из неорганических. У многих водорослей зеленая окраска хлорофилла замаскирована другими пигментами. Это преимущественно обитатели водной среды, но многие поселяются на стволах деревьев, в почве и на ее поверхности, а также в других наземных биотопах, хотя процесс размножения их непосредственно зависит от капельно-жидкой среды. Клетки водорослей покрыты твердыми двойными оболочками. Во взрослых клетках цитоплазма расположена периферически, а центр занят вакуолью с клеточным соком. В клетке содержатся фотосинтезирующие хлорофиллы, также могут содержаться другие пигменты, формирующиеся в хроматофорах, эндоплазматический ретикулум, митохондрии, пиреноиды (тельца белковой природы, принимающие участие в процессе образования крахмала).

1. Характеристика полисахаридов

Полисахариды — природные полимерные высокомолекулярные углеводы, в состав которых входят различные моносахариды (монозы): глюкоза, фруктоза, галактоза и др. Полисахариды чаще встречаются в виде клетчатки, пектиновых веществ, крахмала, слизи, камеди.

Количество разнообразных полисахаридов (ПС) чрезвычайно велико. В составе различных ПС обнаружено более 20 моносахаридов моносахаридов. Наиболее распространены: гексозы - глюкоза, галактоза, манноза, фруктоза пентозы- ксилоза, арабиноза; аминосахара - глюкозамин, галактозамин; уроновые кислоты- галактуроновая, глюкуроновая, маннуриновая.

Полисахариды в виде клетчатки, крахмала, пектинов преобладают в овощах, фруктах, зерне, муке, хлебе и составляют углеводную основу пищи и кормов. Потребность в этих продуктах огромная. Зерно на 50% состоит из клетчатки. На переработке клетчатки основаны текстильная и бумажная промышленности. Микробиологическим путем из целлюлозы получают спирты, кислоты, сахара. Вата, марля и бинты - почти чистая клетчатка волокон хлопка. В медицине используются обволакивающие свойства крахмала, камедей и слизей. Растительные камеди применяются как промышленный клей, стабилизаторы и эмульгаторы для производства искусственного волокна.

Слизь часто образуется в водорослях, растениях семейств мальвовых, подорожниковых, астровых, льновых. Ослизняются клетки эпидермы (семена льна), паренхимных тканей (корень алтея), коры и древесины (фруктовые деревья), где и накапливаются слизь и камедь. Слизь образуется в результате перерождения живых клеток и тканей, то есть естественного биологического процесса. Максимальное накопление слизи в подземных частях растений приходится на фазу осеннего увядания, в семенах - на период их созревания. Способствуют образованию слизи тепло, влага, световая энергия. Сначала в "лаборатории хлорофилла" с помощью светового

луча, воды и углекислого газа синтезируются различные простые углеводы, которые впоследствии превращаются в слизи и камеди. Слизь как полисахариды служат для растений резервуаром воды, защитным биокolloидом.

Полисахариды служат для растений резервуаром воды, защитным биокolloидом. Камедь образуется как ответная реакция на раздражение ткани и покрывает поврежденные участки при ожогах, трещинах, проколах, надрезах древесины.

Способы получения

Извлекают слизь из сырья путем растворения в воде. Это основной аптечный способ получения содержащих слизь лекарственных форм. Крахмал не растворяется в воде, его вымывают из тканей холодной водой. Камеди получают при искусственной подсечке растительных тканей с образованием на месте повреждения натечков или сгустков камеди.

Физические свойства

Слизь обычно бывает в виде водных, вязких и клейких коллоидных растворов. Они бесцветные или желтоватые, без запаха, слизистого, иногда сладковатого вкуса. Камеди - чаще твердые, аморфные куски. По степени растворимости в воде полисахариды классифицируют на растворимые, или арабиновые (аравийская камедь), полу растворимые, или бассориновые (камедь сливы, вишни), нерастворимые, только набухающие (церазиновые) - камедь лоха.

Химические свойства

Полисахариды построены по типу длинной цепи взаимосвязанных моносахаридов (глюкоза, галактоза, ксилоза и др.). В составе слизей и камедей, кроме моносахаридов, содержатся остатки уроновых кислот и их кальциевые, калиевые, магниевые соли. Камеди и слизи легко гидролизуются под действием кислот и ферментов на отдельные моносахариды. При помощи качественных реакций чаще выявляются слизи. Под влиянием

раствора NaOH они приобретают лимонно-желтоватый цвет. На фоне черной туши слизь имеет вид бесцветных сгустков.

Заготовка

Богаты слизью корни алтея, листья подорожника, клубни салепа, семена льна, слоевища морской капусты ламинарии. Источником камедей служат стволы абрикоса, астрагалов, некоторых акаций. Слизи и камеди легко ослизняются в воде, поэтому сырье следует собирать в сухую погоду. При необходимости его быстро моют в холодной проточной воде.

Сушка

Сушат тонким слоем при хорошей вентиляции и частом перемешивании. Оптимальная температура сушки 50-60 °С.

Хранение

В сухом месте. При увлажнении сырье отсыревает, плесневеет, прокисает, темнеет, поражается микроорганизмами.

Применение

Обволакивающее, смягчительное, противовоспалительное, ранозаживляющее действие. Применяются при болезнях носоглотки, бронхитах, заболеваниях кишечника. Установлено, что некоторые полисахариды повышают иммунитет, обладают крововосстанавливающим свойством. Чаще их назначают в сочетании с другими лекарственными средствами. Камеди в медицине обычно применяются в качестве эмульгаторов. Повышается интерес к высокомолекулярным углеводам. Открыты новые биологически активные полисахаридно-белковые комплексы с молекулярной массой до 3 млн. противоопухолевого, противоязвенного, антивирусного действия.

2. Строение морских водорослей

Ядерный аппарат клеток эукариотических водорослей варьирует по количеству, форме и размерам ядер, может размещаться центрично или ацентрично. Цитоплазма клеток эукариотических водорослей включает

обычные мембранные структуры, а также специфические для определенных групп водорослей органеллы: центриоли, пиреноиды, подвижные ундулиподии (жгутики, гаптонемы) неподвижные отростки - псевдоцилии; фоторецепторные красный глазок или стигмы.

Вакуолярная система водорослей представлена вакуолями различного типа. Сформированы клетки чаще всего центральную вакуоль, а иногда многочисленные мелкие вакуоли с клеточным соком для некоторых водорослей характерные вакуоли с фукозаном (бурые) или с кристаллами гипса (десмидиальные). Для клеток монадного, ризоподиального, пальмелоидного типа характерны осморегулирующие пульсирующие (сократительные) вакуоли, а большинство сине-зеленых водорослей имеет газовые вакуоли (псевдовакуоли).

Покровы клеток водорослей неодинаковы. У большинства есть клеточная стенка, сложенная из аморфного гемицеллюлозно-пектинового матрикса, в который погружены фибриллы из молекул целлюлозы или манана и ксилана.

В состав клеточной стенки водорослей входят соли железа (вольвокс) или кальция (ацетобулярия, харовые, много видов красных), кремнезем (диатомовые водоросли), спорополенин (хлорелла, сценедесмус), протеин, кальция карбонат, хитин (кладофора, едогониум), которые иногда формируют структуру, похожую на панцирь.

У более примитивных водорослей протопласт репродуктивных клеток, покрытый только плазмолеммой, имеет оригинальные покровы.

Клетки сине-зеленых водорослей, их колонии, трихомы окружены слизистыми обертками или слизистым чехлом. Пластиды В. - хроматофоры - своеобразные по форме, часто имеют стигмы и пиреноиды - полуавтономную белковую систему. Пиреноиды (их бывает от 1 до 10 и более) окружены обкладкой из липидов или углеводов, находятся в центре хлоропласта, под его оболочкой или выступают над поверхностью.

Включениями клетки водорослей являются конечные продукты метаболизма - полифенолы, сферические структуры полифосфатов, белково-глюцидни тела (бурые, красные, зеленые), меланин, цианофицинови гранулы (сине-зеленые), галогенотерпеноиды, алкалоиды, ацетиленовый липид, мышьяк (Hizikia) и токсические производные индола (Caulerpa). Вегетативное размножение: простым делением клеток надвое; разрывом Талом на отдельные фрагменты, почкованием слоевища (некоторые виды бурых водорослей) образованием пузырьков (харовые) образованием спор или гормогонии - специальных вегетативных толстостенных клеток, наполненных питательными веществами. Чередование жизненных циклов связано с бесполом (с помощью зооспор, апланоспор, автоспор, акинеты, цист) и половым размножением (по типу изогамии, гетерогамии, автогамия, хологамия, конъюгации).

3. Классификация морских водорослей

Классифицируют водорослей по традиции на основании особенностей строения клеток и талом и характера их окраски, обусловленного соотношением пигментов (хлорофиллов, каротинов, ксантофил, фикоциан, алофикоциану, фикоэритрина, фукоксантина и др.). При таком подходе различные авторы выделяют от 5 до 12 и более отделов водорослей. Отдельные систематики, которые придерживаются точки зрения о распределении всех организмов на 4 царства (бактерии, грибы, растения, животные), относят все отделы водорослей к собственно к царству растений, кроме прокариот, принадлежащих к царству бактерий. Некоторые систематики разделяют все живые организмы на 5 царств. При этом они не считают водорослей растениями вследствие отсутствия дифференцированных тканей и органов, поэтому относят сине-зеленые водоросли к царству Monera (доядерные), а остальные отделы водорослей - к царству Protista (эукариотические одно- или многоклеточные организмы, не дифференцированы на ткани и органы). Существует и такая точка зрения,

согласно которой различные группы водорослей получают ранг отдельных царств. В современных системах органического мира водоросли распределены между различными надцарствами, царствами, отделами и классами. Единого мнения о количестве отделов и классов водорослей не известно.

В данной главе описаны три многоклеточных отдела протистов — красные (Rhodophyta), бурые (Phaeophyta) и зеленые (Chlorophyta) водоросли. Их представители в основном обитают в воде, причем бурые и красные водоросли занимают важное место в морских экосистемах, а зеленые часто обильны в пресных водоемах. Однако несколько родов зеленых водорослей обитает в морях, а бурых и красных водорослей — в пресной воде. Во всех этих местообитаниях представители рассмотренных отделов играют экологическую роль, сравнимую с ролью растений на суше.

Различные отделы водорослей, вероятно, возникли в результате симбиоза гетеротрофных, близких к простейшим эукариотических клеток и фотосинтезирующих бактерий. В частности, у красных водорослей хлоропласты возникли, по-видимому, от симбиотических цианобактерий, а у зеленых — от бактерий, напоминающих виды *Prochloron*. Золотисто-бурые хлоропласты бурых водорослей, содержащие много ксантофилла фукоксантина и близких к нему вспомогательных пигментов, отчасти похожи на недавно открытую бактерию *Heliobacterium chlorum*. Они также очень близки к хлоропластам хризифитов (последние во многих отношениях напоминают бурые водоросли) и динофлагеллят — стоящей особняком группы протистов.

Красные водоросли — крупная группа, особенно многочисленная в теплых морских водах, которые содержат фикобилины, придающие им специфическую окраску. Ее представители почти всегда прикреплены к субстрату, а некоторые произрастают на больших глубинах (до 268 м).

К бурым водорослям относятся самые крупные и сложно организованные морские протисты. У многих их групп вегетативное тело

четко расчленено на ножку, листовидную пластинку и аппарат для прикрепления к субстрату. Некоторые имеют ткани, проводящие ассимиляты, по сложности строения, приближающиеся к аналогичным тканям сосудистых растений. Хлоропласты бурых водорослей содержат хлорофиллы а и с и большое количество фукоксантина, который и придает им оливково-зеленый или темно-бурый цвет. Спорофит обычно крупнее гаметофита.

Зеленые водоросли — самый крупный и разнообразный из трех отделов. Возможно, именно от этих протистов произошли растения. Их хлоропласты содержат хлорофиллы а и b и каротиноиды, а запасное питательное вещество — крахмал. По этим признакам они сходны с растениями. Предковые формы зеленых водорослей, вероятно, были жгутиковыми одноклеточными, покрытыми чешуйками. Отдел включает, по крайней мере, пять классов, три из которых рассмотрены подробно.

3.1 Бурые водоросли

Бурые водоросли - это сложные многоклеточные растения. Они включают 1500 видов, которые объединены в 265 родов, из которых известны и используются человеком:

- * Ламинария (*Laminaria*),
- * Саргасс (*Sargassum*),
- * Цистозейра (*Cystoseira*),
- * Фукус пузырчатый (*Fucus vesiculosus*).

У бурых водорослей размер таллома (слоевища - ствола) колеблется от 1 микрона до нескольких десятков метров (до 40 м, например, у *Macrocystis*, *Nereocystis*). Форма таллома разнообразная: стелющиеся или вертикально стоящие нити, корочки, пластинки, мешки, кустики.

Для удержания в вертикальном положении у ряда бурых водорослей, в структуре слоевища, образуются воздушные пузыри, заполненные газом.

Некоторые бурые водоросли: ламинария сахаристая или морская капуста, фукус, употребляются в пищу.

Бурые водоросли многократно превосходят наземные растения по содержанию витаминов и микроэлементов, а ряд биологически активных веществ содержатся только в водорослях:

- альгинаты,
- фукоидан,
- маннит,
- каррагинан,
- агар-агар.

Бурые морские водоросли — источник жизненно важных питательных веществ, витаминов, макро- и микроэлементов.

География произрастания

Распространены широко в прибрежной зоне морей Северного Ледовитого океана, а также на Дальнем Востоке (в прибрежной зоне Тихого океана), наиболее полезные с точки зрения содержания микроэлементов и витаминов, произрастают на литорали (в зоне прилива и отлива), а также на больших глубинах до 200 метров. Только восемь видов бурых водорослей акклиматизировались в пресных водоёмах.

Бурые водоросли обитают практически только в морях (в пресных водоемах встречается всего несколько видов). Глубина обитания относительно небольшая, для большинства видов — 5-15 м, но некоторые виды распространены до глубины 40-100 м и даже 200 м. Бурые водоросли входят в экологическую группу бентосных (донных) организмов. В большинстве своем водоросли обитают в умеренных и приполярных широтах, но есть виды, которые встречаются в теплых водах. Очень редко эти растения произрастают в пресной воде. Представителей данного отдела относят к группе бентосных, или донных организмов.

Химический состав и свойства бурых водорослей

Основной химический состав арктических бурых водорослей может быть представлен следующими группами компонентов: минеральные вещества, в том числе микроэлементы; органические вещества: липиднопигментный комплекс (жирные кислоты, пигменты), полифенольные вещества, азотсодержащие вещества (белки и свободные аминокислоты), 11 структурные углеводы (альгиновые кислоты, фукоидан, целлюлоза), запасные углеводы (маннит, ламинаран) (схема 1).



Схема 1. Основной химический состав бурых водорослей

Существует некоторая разница в микроэлементах и витаминах, содержащихся в разных видах бурых водорослей, но примерное представление о них можно получить на примере самой известной нам водоросли — ламинарии (морской капусты). В ней содержатся белки (до 13 %), жиры (до 2 %), клетчатка (до 11 %), минеральные соли (до 3 %), вода (до 12 %), углеводы (до 11 %), витамины группы В, а также витамины С, D, Е, РР, провитамин А.

Богатый состав этих водорослей предполагает следующее воздействие на организм:

- укрепляют иммунную систему;
- поддерживают эндокринную систему;

-«запускают» обмен веществ, замедляют процесс метаболического синдрома;

-укрепляют нервную систему;

действуют как профилактика рахита, остеопороза, укрепляют зубы, волосы и ногти; стабилизируют пищеварение и самочувствие.

Антиоксиданты в составе этих водорослей нейтрализуют негативное влияние свободных радикалов. А содержащиеся в них селен и цинк – мощные антиоксиданты, борются с возникновением злокачественных новообразований. Селен помогает секреции гормонов для здорового функционирования иммунной системы. Без цинка невозможен здоровый обмен веществ. Цинк принимает участие в синтезе молекул ДНК, в механизмах кроветворения.

Бурые водоросли замедляют процессы старения. Причиной японского долголетия является правильное питание, богатое морепродуктами, в том числе водорослями. Фукоидан, содержащийся в морских растениях, способствует регенерации клеток.

Бурые водоросли и сердце снижают риски возникновения атеросклероза, тромбоза, тромбоза.

В составе водорослей ряд биологически активных веществ, обладающих антиатеросклеротическим (замедляют развитие атеросклероза) и антикоагулянтным (препятствуют образованию тромбов) действием — это полиненасыщенные жирные кислоты, в том числе Омега-3, фукоидан, органический йод, альгинаты, ламинин и другие.

Водоросли без воды способны оставаться влажными до нескольких дней. Так работает альгиновая кислота, она удерживает влагу и предохраняет водоросль от высыхания. Аналогичное действие альгинатов и на кожу человека. Кожа, подобно спелому фрукту, остается свежей, упругой и молодой до тех пор, пока полна влаги. Кожа человека с возрастом утрачивает способность удерживать влагу и покрывается морщинами.

Масло Фукуса для лица и тела благодаря альгинатам разглаживает кожу и замедляет процесс старения. Эффективно масло фукуса в комплексе с бадами, при избавлении от целлюлита.

Стимулирует местное кровообращение и обменные процессы в клетках.

Антицеллюлитные обёртывания с водорослями — одна из самых востребованных процедур в косметологических центрах и салонах красоты.

Значение

Бурые водоросли формируют так называемые подводные леса. Они напоминают стену, выстроенную у побережья всех морей и океанов. Такие образования играют очень важную роль в жизнедеятельности многих морских обитателей, включая промысловую рыбу. В «лесах» из водорослей ищет пищу, скрывается от хищников и размножается большое количество организмов. После того, как жизненный цикл водоросли заканчивается, отмершие клетки растения, образующие детрит, служат пищей для планктона. В оболочке клеток водорослей содержатся соли альгиновой кислоты. Их широко применяют в пищевой промышленности, при производстве соков, пастилы, мармеладов. Альгинаты используются в парфюмерии и медицине. С их помощью изготавливают мази, крема, пасты и гели. В химической промышленности эти вещества применяют при синтезе различных волокон, производстве клеев, красок и лаков. Кроме того, при помощи солей альгиновой кислоты улучшается качество печати. В некоторых случаях морские овощи служат индикаторами месторождений золота, так как данное вещество накапливается в клетках слоевища растений. Значение бурых водорослей велико для человека, ведь эти растения можно использовать в качестве лекарственных препаратов. Они входят в состав мягких слабительных средств, а также препаратов для лечения заболеваний сердечно-сосудистой системы. Водоросли являются незаменимым источником йода для людей, страдающих заболеваниями щитовидной

железы. Интересен тот факт, что впервые йод был получен из морских овощей.

Полисахариды бурых водорослей. Альгиновая кислота и альгинаты

Основной полисахарид, добываемый из бурых водорослей, — альгиновая кислота.

Альгиновая кислота — основной структурный компонент клеточной стенки и межклеточного пространства всех бурых водорослей. Ее содержание достигает 38-40 % от массы сухих веществ, поэтому бурые водоросли считаются ценным промышленным источником альгиновой кислоты и альгинатов (ее солей с различными катионами). В чистом виде альгиновая кислота впервые выделена Е. Стенфордом в 1883 г.

Молекулы альгиновой кислоты линейны и состоят из остатков двух уроновых кислот (монокарбоксильных производных моносахаридов) -β-D-маннуровой и α-L-гулуровой, которые находятся в пиранозной форме, связаны 1,4-связями и являются стереоизомерами общей формулы $\{[C_5H_5O(OH)_2COOH]O\}_n$.

Цепь полимера альгиновой кислоты состоит из блочных последовательностей остатков D-маннуроновой кислоты или L-гулуруновой кислоты и участков из чередующихся фрагментов обеих уруновых кислот (рисунок 1).

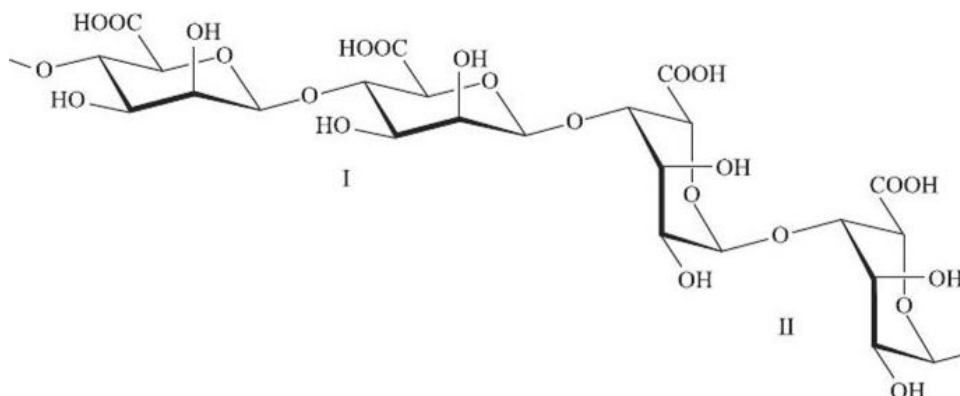


Рис.1. Участок цепи альгиновой кислоты: I — фрагмент, содержащий остатки D-маннуроновой кислоты; II — фрагмент, включающий остатки L-гулуруновой кислоты

В тканях водорослей альгиновая кислота, карбоксильные группы которой связаны с катионами поливалентных металлов, образуют разветвленную гелиевую структуру, определяющую механическую прочность и эластичность талломов (слоевищ) бурых водорослей, а также их высокую водоудерживающую способность.

Молекулярная масса альгиновой кислоты и ее солей колеблется в довольно широком интервале в зависимости от источника и технологии получения.

В настоящее время известно значительное число альгинатов, но наиболее широко используются альгинаты натрия, кальция, калия, аммония, а в специальных целях — альгинаты цинка, меди, натрий-кальциевые и аммонийно-кальциевые. Также применяются и другие производные альгиновых кислот, например эфиры этилен- и пропиленгликолей.

Общий объем мирового производства альгинатов составляет около 40 тысяч тонн в год. Главные производители — США, Китай, Норвегия, Франция. В пищевой промышленности используется 30 % ежегодно выпускаемых альгинатов, 50 % - в текстильной, остальные в медицине, косметике, фармации.

В текстильной промышленности водорастворимые альгинаты заменяют крахмал, увеличивающий вязкость красок при печатании на тканях.

Растворимые в воде альгинаты широко применяют в пищевой промышленности. В качестве загустителей, стабилизаторов, эмульгаторов при приготовлении мороженого, соусов, приправ, кетчупов, майонезов, маргарина, молочных коктейлей, фруктовых соков, ликеров. Добавление альгинатов (1,0—1,5 %), в состав кремовых смесей и сыров повышает их устойчивость и однородность, а их введение в состав соусов и майонезов предохраняет эти продукты от расслаивания. Водорастворимые альгинаты добавляют в тесто для замедления очерствения хлеба. При изготовлении мармеладов и джемов их присутствие сокращает расход студнеобразователя

и улучшает структурно-пластические свойства продукта. Альгинаты также применяют для изготовления консервов.

Принципы организации производства альгиновой кислоты и альгинатов.

Общая характеристика сырья. Сырьем для производства альгиновой кислоты и ее солей являются морские бурые водоросли отдела Phaeophyta.

К отделу Phaeophyta принадлежат многоклеточные, преимущественно макроскопические водоросли, общим внешним признаком которых служит окраска, изменяющаяся от желтовато-бурой до буро-коричневой с зеленовато-оливковым оттенком. Она обусловлена наличием большого количества зеленых, желтых и бурых пигментов, преимущественно фукоксантина, который и определяет цвет взрослого слоевища.

В прибрежных водах морей России произрастает более 200 видов бурых водорослей отдела Phaeophyta. Несмотря на их видовое разнообразие, к промысловым относят только некоторые виды. По биомассе, плотности поселения, технологической ценности и доступности для сбора практическое значение имеют около 40 видов бурых водорослей, главным образом, из семейства ламинариевых.

Промысловые запасы бурых водорослей бассейна Северного Ледовитого океана — Белого и Баренцева морей — определяются семействами ламинариевых (*Laminaria saccharina*, *L. digitata*, *L. hyperborea*, *Alaria esculenta*) и фукусовых (*Fucus vesiculosus*, *F. distichus*, *F. serratus*, *A. nodosum*). Общие запасы составляют более 900 тыс. тонн. Хотя существует более 10 сопутствующих видов бурых водорослей, главным образом используют ламинарии и фукусы.

У российского побережья Черного моря сосредоточены запасы цистозир (*Cystoseira crinita*, *C. barbata*), определяемые в 1 млн. тонн. Промышленное использование цистозир ограничено ее специфическим химическим составом и строением слоевищ. Однако в последнее время интерес к цистозирам возрос из-за обнаружения в них биологически активного вещества — сульфатированного полисахарида фукоидана.

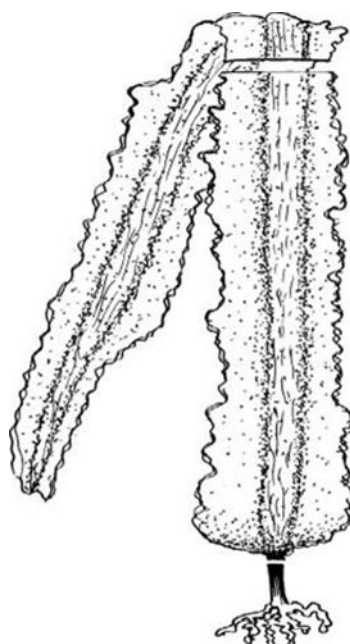


Рис.2. Бурая водоросль ламинария японская (*Laminaria japonica*)

В дальневосточных морях произрастает более 160 видов бурых водорослей, общие запасы которых оцениваются в 25-28 млн. тонн сырой биомассы. На Дальнем Востоке, в прибрежных водах залива Петра Великого (Японское море) у побережья Приморского края ламинарию японскую выращивают на подвесных инженерных сооружениях — водорослевых плантациях. Общая площадь прибрежных акваторий составляет около 180 га. Ежегодно выращивают и снимают 600-800 тонн двухлетней культивируемой ламинарии.

Размер слоевищ бурых водорослей колеблется от микроскопического до гигантского размера, длиной до 50-60 м (макроцистис, пелагофикус). По форме слоевища водорослей могут быть самыми разнообразными: шаровидными, пластинчатыми, целыми, с разрывами, многочисленными отверстиями, гладкими, с продольными складками и ребрами и кустообразными. Жизненный цикл бурых водорослей бывает одногодичным, двухгодичным или многолетним.

Все бурые водоросли прикреплены к грунту или другим водорослям специальными органами — ризоидами (рис. 2).

Сбор водорослей и их первичная обработка. Бурые водоросли имеют разные жизненные циклы. Например, костария ребристая (*Costaria costata*) имеет однолетний цикл развития; ламинария японская (*Laminaria japonica*) — двухлетний; алария (*Alaria angusta*, *A. marginata*, *A. fistulosa*) — многолетний.

Для производства альгинатов заготавливают водоросли естественных популяций второго года развития, имеющие двухлетний жизненный цикл, и многолетние водоросли, а также водоросли, живущие один год.

Costaria costata, однолетняя бурая водоросль семейства ламинариевых, в больших количествах произрастающая в Японском море у побережья Приморского края, у юго-западного побережья о. Сахалин, у Курильских островов (от островов Малой Курильской гряды до о. Уруп) — полноценное сырье для получения высококачественных альгинатов. Добывают водоросли на мелководье (глубина 3-6 м) и на глубинах более 10 м. При сборе водорослей широко используется труд водолазов.

Ламинарию, собранную в естественных зарослях, доставляют наземным транспортом к месту переработки и изготовлению мороженой, соленой и сушеной продукции.

В процессе заготовки водоросли сортируют. От слоевищ отделяют черешки и ризоиды, откладывая их для получения альгинатов с повышенным содержанием гулурановой кислоты. Эти соединения используют для синтеза высокоактивных сорбентов радионуклидов и тяжелых металлов. Зрелая, двухлетняя пластина ламинарии достигает в длину 2,5-4,0 м, имеет ширину в нижней части слоевища 20-25 см; края слоевища слегка волнистые, срединная полоса утолщенная: ширина — 10-12 см, толщина — 3-5 мм. Масса слоевищ составляет 1,5-2,0 кг. Коэффициент пересчета выхода сушеной продукции из сырья (степень уменьшения массы после высушивания) — не более 7. Поверхность зрелой пластины блестящая, без обрастаний, цвет темно-оливковый, консистенция упруго-жесткая (после высушивания она становится жесткой и приобретает буро-оливковый цвет).

Состав заготовленных водорослей: вода — 80-85 %, минеральные вещества, определяемые в виде золы - 20-25 %; органические вещества — 75-80 %, в том числе альгиновая кислота-35-38 %, маннит — 14-18 %, белок — 10-16 %.

Периоды сбора двухлетних водорослей, применяемых для производства пищевых продуктов и альгинатов или других биологически активных веществ, различны. Для производства пищевых продуктов наилучшее время сбора урожая — конец мая или июня, для получения альгинатов, маннита и других биологически активных веществ — июль-сентябрь.

Способы консервирования водорослей. Бурые водоросли отличаются высоким содержанием воды, растворимых белков, углеводов и минеральных веществ, которые являются субстратом для развития микроорганизмов и бактерий. Поэтому после извлечения водорослей из морской воды их консервируют для ингибирования деятельности бактерий, ферментов и сохранения природных веществ. Для этого применяют сушку, заморозку или обработку химическими реагентами.

Сушка — наиболее распространенный способ консервирования. Ее проводят разными способами: естественным (на воздухе), искусственным (в сушильных аппаратах), комбинированным (в ясную погоду — на воздухе, в сырую — в сушилках). Снижение содержания воды в тканях водорослей позволяет длительное время хранить их без изменения качества сырья.

При консервировании водорослей сушкой в них наиболее полно сохраняются химические компоненты без потери технологических качеств. Сушку слоевищ заканчивают при содержании воды 18 % . Выход воздушно-сухой водоросли при естественной сушке составляет 14-20 % от массы заготовленного сырья.

Сушеные водоросли формуют или в виде целых кусков слоевищ, или шинкуя их на кусочки, или измельчая в крупку. Хорошо высушенные водоросли хранятся в течение трех лет без изменения качества и свойств

биологически активных компонентов при соблюдении условий, установленных в нормативно-технических документах на продукцию.

Замораживание — современный, широко распространенный метод хранения бурых водорослей, при котором температура тканей сырья становится ниже температуры замерзания клеточной жидкости. Существуют различные способы и установки для промышленного замораживания морепродуктов, но наиболее приемлемо замораживание в виде брикетов или блоков, чаще из шинкованных слоевищ, размером 0,5 x 3 см. Замораживание ведут в морозильных аппаратах и установках интенсивного действия. Такой способ очень эффективен, если процесс протекает быстро и равномерно. Мороженую ламинарию хранят при $t = -18\text{ }^{\circ}\text{C}$ в течение 10-12 месяцев.

Консервирование с использованием химических веществ. Химические способы консервирования основаны на введении в ткани обрабатываемого сырья консервантов, ингибирующих активность ферментов и угнетающих жизнедеятельность микроорганизмов.

При заготовке бурых водорослей для технических целей или глубокой переработки в качестве консерванта применяют 0,5-1,5 %-ный раствор формалина. При этом в раствор переходят растворимые в воде соли и органические вещества, поэтому после хранения относительная масса альгиновой кислоты увеличивается на 15-20 %. Обработанные водоросли в течение 3 месяцев хранят в чанах или укупоренных бочках при температуре окружающей среды.

Консервированные таким образом водоросли используют исключительно для производства альгината из-за высокой токсичности формалина. Этот способ консервирования положительно сказывается на качестве альгинатов вследствие связывания пигментов водоросли в белково-целлюлозный комплекс, что приводит к получению неокрашенных продуктов.

Бурые водоросли можно засаливать, используя хлорид натрия или смесь хлорида натрия и хлорида кальция. Заготавливают соленую ламинарию

в слоевищах, кусках слоевищ или шинкованную на кусочки размером 0,5 x 3,0 см. Консервированные таким образом водоросли хранятся без снижения качества в течение года и более без искусственно создаваемых условий.

3.2 Красные водоросли

Красные водоросли (лат. Rhodóphyta) — отдел водорослей, обитатели, прежде всего морских водоёмов. Пресноводных представителей известно немного. Обычно это довольно крупные растения, но встречаются и микроскопические. Среди красных водорослей имеются одноклеточные (крайне редко), нитчатые и псевдопаренхимные формы; истинно паренхимные формы отсутствуют. Ископаемые остатки свидетельствуют, что это очень древняя группа растений. Красные водоросли неоднократно переходили к паразитированию на других красных водорослях: как близкородственных (адельфопаразитизм), так и более удалённых.

География произрастания

Красные водоросли в морях России:

в Баренцевом море красные водоросли — типичные представители прибрежной бентосной растительности. Выше других водорослей на прибойных скалах, открытых волнам, ветру и солнцу, растёт *Porphyra umbilicalis*. Для нижнего горизонта литорали в местах с хорошим движением воды характерен пояс литоральных багрянок, формируемый *Palmaria palmata*, *Devaleraea ramentacea*, а также *Rhodomela lycopodioides*, *Polysiphonia urceolata* и другими. На литорали, опускаясь иногда в сублитораль, растёт *Chondrus crispus*. В открытых местах на Мурманском побережье имеется также пояс сублиторальных багрянок, идущий глубже пояса ламинариевых водорослей (на глубине более 8 м), основными представителями которого являются: *Ptilota plumosa*, *Odonthalia dentata*, *Phycodrys rubens*. Глубже других идёт пояс

известковых коралловых водорослей, это виды рода *Lithothamnion* sp. и некоторые другие.

В Белом море на глубине 0-5 м среди фукусов и ламинарий поселяется, иногда в больших количествах, анфельция (*Ahnfeltia plicata*). Она нередко отрывается от субстрата и по течению сносится в бухты, где могут формироваться больших размеров не прикрепленные пласты, толщиной около 20 см. В Белом море ведётся добыча анфельции для получения агара-агара. В некоторых странах собирают *Chondrus crispus*, из него получают полисахарид — каррагинан.

Химический состав и свойства красных водорослей.

Красные водоросли, извлеченные из воды, содержат от 13 до 23 % сухих веществ. У большинства видов содержание сухих веществ достигает максимума в июле-августе. Химический состав одного и того же вида красных водорослей непостоянен и зависит от возраста растения, района обитания, периода сбора; элементами состава являются органические и минеральные вещества.

Минеральные вещества. Суммарное содержание минеральных компонентов в сухом веществе красных водорослей сильно изменяется в зависимости от вида, условий произрастания, сезона добычи и проч. В составе минеральных веществ разных видов красных водорослей обнаружено высокое содержание калия, особенно в каррагинофитах, а также натрия, кальция и магния.

Органические вещества. Органические соединения красных водорослей представляют собой сложный комплекс углеводов, каротиноидов, азотистых соединений и липидов, состав которых видоспецифичен и зависит от стадии развития растений и условий произрастания.

Азотсодержащие вещества. В сухом веществе разных видов красных морских водорослей концентрация азотсодержащих соединений изменяется от 1,2 до 36,8 % и определяется видом водоросли. В холодный период года

(зима, ранняя весна) содержание общего азота в растении максимально, в июне-июле оно заметно снижается. Аминокислотный состав белков различных видов красных водорослей представлен 16 аминокислотами.

Липиды. Общее содержание липидов в красных водорослях также существенно колеблется от 2,6 до 39,4 мг/г сухой массы. Например, в *Palmaria palmata* липидов содержится 0,3-3,8 %, в водорослях рода *Porphyra* - 0,7-2,5 %, *Gracilaria* - 1,5-2,6 % от массы сухих веществ. Жирнокислотный состав липидов красных водорослей приблизительно одинаков, в них обязательно присутствуют насыщенные жирные кислоты — миристиновая, пальмитиновая и, в большей степени, стеариновая.

Пигменты. По химическому составу комплекс пигментов красных водорослей существенно отличается от набора окрашенных соединений зеленых и бурых водорослей. Пигменты представлены смесью хлорофиллов, а- и р-каротинами и ксантофиллами. В хлоропластах красных водорослей присутствуют специфические пигменты — фикобилипротеины и легко образуют комплексы с особыми белками — фикоэритрином (красный) и фикоцианином (синий).

Витамины. Красные водоросли богаты витаминами группы В и превосходят по их содержанию бурые и зеленые водоросли.

Углеводы. Красные водоросли содержат много разнообразных по структуре и свойствам углеводов (общее содержание достигает 70 %). В их состав входят низкомолекулярные низшие углеводы и полисахариды. Количество сахарозы изменяется от 0,003 до 2 % в зависимости от вида водоросли, ее возраста и условий произрастания. В красных водорослях также находятся сахароспирты — дульцит и сорбит. В составе углеводов грацилярии обнаружены моносахариды — галактоза, глюкоза, арабиноза и ксилоза. Основным моносахаридом является галактоза, ее содержание достигает 17,4-20,0 %.

Главные полисахариды большинства красных водорослей принадлежат к сульфатированным галактанам, уникальным по своему моносахаридному

составу, так как только в их молекулах встречается моносахарид 3,6-ангидрогалактоза. В этих растениях сульфатированные галактаны заполняют межклеточное пространство, входят в состав клеточных стенок и обладают выраженными гидрофильными свойствами. Многие из них способны образовывать прочные гели, поэтому красные водоросли представляют собой уникальное сырье для производства гелеобразующих полисахаридов — агара и каррагинанов.

Помимо перечисленных полисахаридов, в красных водорослях содержится от 1 до 17 % (в зависимости от вида и периода сбора) целлюлозы (такую целлюлозу называют альгулезой).

Красные водоросли обладают рядом свойств, благодаря которым используются в медицине и близких к ней областях. Они участвуют в восстановлении клеток поджелудочной железы, входят в состав отхаркивающих препаратов.

Багрянки имеют такие полезные качества:

- иммуномодулирующее;
- противовирусное;
- антимикробное;
- противобактериальное;
- антимуtagenное;
- противовоспалительное;
- антигрибковое.

Также полезны красные водоросли в медицине, благодаря противовоспалительным свойствам

Использование агара не ограничивается приготовлением желе, джемов и мармелада. Его активно применяют в микробиологии для выращивания колоний бактерий и грибов и их последующего изучения. Агар-агар является незаменимым в этой отрасли, так как без него была бы невозможна разработка медицинских препаратов для борьбы с опасными вирусами.

С помощью агар-агара производят мягкие капсулы для лекарственных препаратов, которые нужно рассасывать. Важнейшим компонентом вида хондрус (ирландский мох) являются полисахариды под названием каррагены. Они имеют свойство препятствовать росту клеток вируса ВИЧ.

Полисахариды красных водорослей

Красные морские водоросли — важное сырье для получения природных гелеобразующих веществ, загустителей и стабилизаторов — агара и каррагинанов. Наиболее ценными считаются виды красных водорослей, из которых добывают агары и каррагинаны в промышленном масштабе. Красные водоросли, источники агара, называют агарофитами, источники каррагинанов — каррагинофиты.

Сырье для производства агара и каррагинанов.

Ресурсы агарофитов и каррагинанофитов, особенно содержащих высококачественные фитоколлоиды, ограничены, так как они не образуют в природе больших зарослей, подобно бурым водорослям. Поэтому целесообразность развития марикультуры красных водорослей определяется возможностью получения объемов сырья, необходимого для переработки, и его технологической ценностью.

Большинство красных водорослей растут медленно. Следовательно, неуклонно увеличивающийся спрос на агар, агарозу и каррагинан невозможно удовлетворить за счет их производства из сырья естественных популяций. Поэтому долгое время промышленность во всем мире, производящая агар и каррагинан, испытывала постоянный дефицит сырья, и только с введением в марикультуру наиболее продуктивных видов красных водорослей удалось решить проблему обеспечения сырьем производителей фикоколлоидов.

В практике марикультуры красных водорослей используют продуктивные быстрорастущие виды — грацилярию, гелидиум, эухеуму, порфиру, хондрус, каппафикус. Значительных успехов в культивировании красных водорослей добились в странах с теплым климатом — Чили,

Вьетнаме, Китае, Тайване, Республике Филиппины, Японии и др., где выращивают несколько видов красных водорослей для промышленного использования. В Японии в основном культивируют гелидиум, эухеуму и грацилярию. С 1 га плантации собирают до 10 тонн сырого гелидиума. На Филиппинах в больших объемах выращивают *Eucheuma cottonii* (*Gracilariopsis alvarezii*), несколько видов грацилярии и эухеуму (*Eucheuma denticulatum*), собирая с 1 га от 13 до 30 тонн сырой водоросли 4-5 раз в год.

В морях Российской Федерации эти водоросли не образуют значительных скоплений, за исключением *Phyllophora nervosa*, промысловые запасы которой сосредоточены в Черном море. Водоросли рода *Chondrus* произрастают в дальневосточных морях, где они представлены четырьмя видами: *Chondrus pinnulatus*, *C. armatus*, *C. yendoi*, *C. platynus*. По экспертной оценке общие запасы красных водорослей только рода хондрус в этих акваториях составляют 60-80 тыс. тонн. Мировое производство культивируемых красных водорослей родов *Gracilariopsis* и *Eucheuma* видов эухеумы к 2010 г. достигло 5,6 млн. тонн, а *Gracilaria* - 1,7 млн. тонн их сырой массы [9].

Содержание агара, каррагинана, их технологический выход из грацилярии, эухеумы и других видов культивируемых и естественно растущих красных водорослей, а также физико-химические свойства полисахаридов зависят от многих факторов, главными из которых являются условия среды обитания.

Сбор и первичная обработка красных водорослей

Сбор. В мировой практике для сбора красных водорослей применяют ручной сбор: при искусственном разведении водорослей отрывание от латерали, обнажающейся во время отлива; срезание или удаление дикорастущих водорослей с субстрата при помощи насаженных на шест скребков или грабель с сетными мешками с лодок (водоросли рода хондрус, беломорская анфельция, одонталия и др.); вылавливание водорослей, не

связанных с грунтом, драгами и тралами (дальневосточная анфельция, черноморская филлофора).

Применение того или иного способа добычи различных видов красных водорослей определяется глубиной их произрастания, характером грунта, формой и размерами слоевища и прочностью прикрепления растений к субстрату.

На материковом побережье залива Петра Великого (Приморский край), побережье островов Сахалин и Кунашир, а также в других местах во время штормов периодически появляются огромные массы анфельции (штормовые выбросы). Выброшенные водоросли образуют вал на берегу, часть их остается в воде у береговой кромки, загрязняясь посторонними примесями и песком. Своевременно извлеченные из прибойной зоны водоросли — полноценное сырье для производства агара.

Первичная обработка. Во избежание бактериальной порчи водоросли необходимо консервировать сразу после сбора. Для повышения устойчивости при хранении их промывают в морской или пресной воде, освобождая, таким образом от механических загрязнений и удаляя с поверхности растений животных и бактерий, разрушающих агар.

Сушка. Завершающим этапом заготовки водорослей является сушка, которая может происходить как в естественных условиях (под солнцем), так и в сушилках.

Продолжительность сушки, например анфельции, промытой в морской воде, составляет 24-28 ч, а в пресной — 10-20 ч. Окончание сушки определяют по внешнему виду водорослей. У высушенного растения веточки или слоевища целые, поверхность чистая и сухая, непросушенные слои на изломе наиболее толстых веточек отсутствуют, их окраска изменяется от светло-красно-фиолетовой до коричнево-черной. Конечное содержание воды в высушенной водоросли зависит от температуры и относительной влажности воздуха. При этом равновесная влажность водоросли, промытой

до сушки в морской воде, составляет 20-22 %, промытой в пресной воде — 10-12 % .

Хранение. Для удобства хранения в складских помещениях и транспортировки высушенную водоросль прессуют в тюки или упаковывают в мешки весом 45-60 кг.

3.3 Зеленые водоросли

Зеленые водоросли (в широком смысле) – внетаксономическая категория, объединяющая ряд полифилетичных таксонов водорослей, количество видов в пределах которой постоянно меняется вследствие совершенствования методов исследования, открытия новых видов или ревизии уже описанных таксонов.

До сих пор отсутствует единая устоявшаяся классификация зеленых водорослей, особенно в отношении группировки порядков в различные предлагаемые классы. Очень долго типу дифференциации таллома придавали основное значение при выделении порядков у зеленых водорослей. Однако в последнее время в связи с накоплением данных об ультраструктурных особенностях жгутиковых клеток, типе митоза и цитокинеза, а также с развитием молекулярно-генетических методов стала очевидной ошибочность данных предположений. Согласно классификации И. Ю. Костикова (2001 г.), зеленые водоросли включают 6 классов *Prasinophyceae*, *Chlorophyceae*, *Trebouxiophyceae*, *Ulvophyceae*, *Siphonophyceae* и *Charophyceae*. В основе деления на классы находится комплекс признаков, связанных с особенностями строения клеточных покровов, типами корешковых систем у монадных стадий, митоза и цитокинеза, рядом биохимических особенностей. С данными признаками коррелируют также экологические особенности представителей разных классов.

Зеленые водоросли следует относить к двум отделам: *Chlorophyta* (*sensu stricto*) и *Charophyta* (*sensu lata*). Эти два отдела отличаются по строению

жгутиковых стадий, типам митоза и цитокинеза, некоторым биохимическим особенностям. В рамках лабораторного курса дисциплины «Альгология и микология» ведется изучение хлорофициевых, требуксиофициевых, ульвофициевых и харофитовых зеленых водорослей.

Зеленые водоросли объединяют разнообразные по форме, размерам, строению и способам размножения водоросли. Известно 20 000–25 000 видов зеленых водорослей, в Беларуси встречаются представители около 800 видов.

Географическое произрастание

Зелёные водоросли вообще являются обитателями побережий, часто в массах встречаются на осушенной полосе, требуют много света. Главная масса их сосредоточена в верхнем десяти метровом слое воды. В арктических морях зелёные водоросли представлены скудно, зато теплые моря - родной ареал.

В морях Дальнего Востока насчитывается наибольшее число видов зеленых водорослей, около 50 из них образуют массовые заросли. Благодаря изменению температуры воды альгофлора здесь заметно меняется в широтном направлении. Распределение водорослей носит, как правило, ярусный характер. Например, в Европе (Средиземноморье, побережье Черного, Азовского и Каспийского морей), Азии (степная зона Западной Сибири, Казахстан, Средняя Азия, Индия, Ява), Северной Америке (штаты Калифорния, Невада, Юта), Южной Америке (Чили), северной Африке (Алжир, пустыня Сахара) и Южной Австралии. В наиболее северных, менее характерных для данного вида местонахождениях (окрестности Иновроцлава, Польша; озеро Карачинское, Новосибирская обл.), обнаружены морфологически отклоняющиеся от типа популяции

Химический состав и свойства

Химический состав водорослей неоднороден. Зеленые водоросли отличаются наибольшим содержанием белков - 40-45 %, куда входят бикарбоновые кислоты, аланин, алгинин, лейпин. В зеленых водорослях наибольшую долю общего азота тканей составляют белки (82 - 89 %),

аминокислоты (16 аминокислот) – 53-70 %, амины - 9-12 %, гумины – 7-10 %. Углеводов в зеленых водорослях - 30-35 %, липидов – 10 %, в золе много цинка, меди, железа, кобальта и других элементов.

Морские водоросли содержат большой комплект биологически активных веществ: полиненасыщенные жирные кислоты, производные хлорофилла, полисахариды, фукоиданы, глюканы, галактины, пектины, альгиновую кислоту, растительные стерины, каротиноиды.

В состав зеленых водорослей входят различные биологически активные компоненты, которые оказывают общее благотворное влияние на весь человеческий организм в целом. Врачи, а также диетологи рекомендуют вводить в свой ежедневный рацион питания блюда, в составе которых присутствуют морские водоросли.

Примечательно то, что каждая разновидность зеленых водорослей имеет свои плюсы и сильные стороны. Например, водоросль спирулина содержит большое количество белка природного происхождения, а ульва считается ценным источником железа. Все виды зеленых водорослей относятся к природным антиоксидантам, которые помогают очистить организм от вредных соединений. Научные исследования не нашли каких-либо достоверных доказательств наличия вреда зеленых водорослей для человеческого организма.

Группа морских зелёных водорослей очень разнообразна, и отдельные виды имеют свои сильные стороны. Например, зелёная морская водоросль ульва содержит в себе большое количество железа, а водоросль спирулина – много белка природного происхождения. Более того, все виды зелёных водорослей являются прекрасными природными антиоксидантами, способствующими освобождению организма человека от вредных соединений.

Считается, что ежедневное употребление блюд, включающих в себя морские водоросли, благоприятно для человеческого организма. Поэтому

врачи и диетологи часто советуют употреблять этот продукт в пищу в качестве постоянного компонента людям разных возрастов.

Несмотря на отсутствие доказательств о вреде, который могут оказывать на организм зелёные морские водоросли, следует помнить о том, что этот вред может быть нанесен при чрезмерном употреблении данного продукта.

Полисахариды зеленых водорослей

Из тихоокеанской зеленой водоросли *Codium uyezoense* выделен сульфатированный галактан (схема 2), содержащий большое количество остатков пировиноградной кислоты. Характерным фрагментом молекулы галактана является гептасахарид:

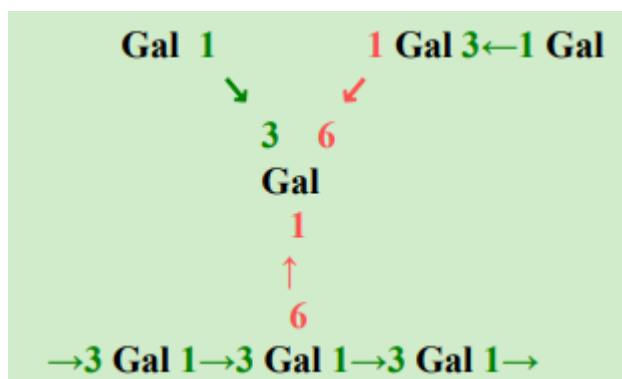


Схема 2 Выделение сульфатированного галактана

Остатки пировиноградной кислоты в нативном полисахариде присоединены только к концевым остаткам галактозы, главным образом в положения 3,4, и образуют кетали с S-конфигурацией (схема 3):

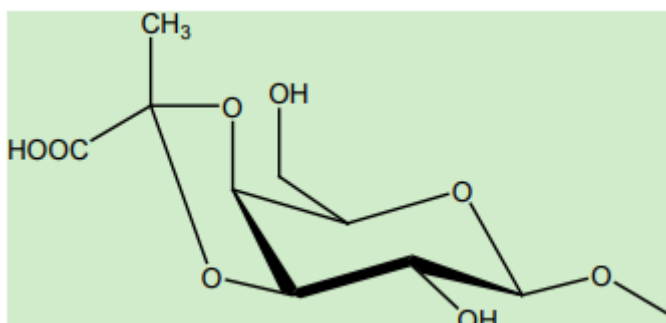


Схема 3 Кеталь с S-конфигурацией

Сульфатные группы находятся преимущественно в положениях 4 остатков галактозы.

Зеленые водоросли, представители рода *Codium*, содержат сульфатированные галактаны (или арабиногалактаны), в состав которых входят остатки пировиноградной кислоты. Эти полисахариды напоминают галактаны высших растений по структуре углеводной части молекулы, содержат пятичленные кетали пировиноградной кислоты, подобно некоторым бактериальным полисахаридам, а по степени сульфатирования аналогичны другим полисахаридам морских водорослей.

4. Физико-химические проблемы стерилизации водорослей

Стерилизация, или обеспложивание (от лат. «sterilis» - бесплодный) означает полное уничтожение зародышей микроорганизмов в питательных средах, продуктах, сырье. Существует множество видов стерилизации: путем нагревания, стерилизация при помощи электромагнитного излучения, стерилизация при помощи фильтрации и методов химической и радиационно-химической стерилизации.

Ультрафиолетовая радиация - широко используются в промышленных целях (например, для стерилизации пластиковой посуды), эти методы можно также использовать и в лабораторных условиях. УФ - радиация подходит для использования в лаборатории, включая стерилизацию ламинарных боксов и рабочих поверхностей. УФ - радиация опасна для человека (особенно для глаз). Вдобавок, при использовании УФ - облучения образуется озон, что также нежелательно для обслуживающего персонала. УФ - радиация при $\lambda = 260$ нм способствует образованию ковалентных связей в тимине ДНК, что приводят к возникновению потенциально летальных мутаций. УФ - радиация не проникает через обычное стекло, поэтому для стерилизации жидкостей, особенно в больших объемах, рекомендуется использовать водостойкие пригодные для использования под водой лампы. Стекланную посуду можно заменить кварцевой, которая пропускает УФ - излучение, однако такая

посуда стоит очень дорого. Постоянное перемешивание воды и достаточное время экспозиции позволяет решить эту проблему, однако если организмы прикрепляются к внутренней части емкости, то последующая стерилизация может быть неэффективной без использования более мощной лампы и более длительного времени экспозиции.

Стерилизация сырья различных аквакультур при воздействии ионизирующего излучения используется и в нашей стране, и в зарубежных странах, однако, данных по радиационной стабильности и радиационно-химическим превращениям биологически активных соединений, выделяемых из облученных водорослей, особенно культивируемых, не достаточно. В отечественной и зарубежной литературе данные по радиационной стабильности экстрактов водорослей, особенно диатомей с повышенным содержанием каротиноида фукоксантина, практически отсутствуют.

Используя результаты фундаментальных и прикладных исследований с помощью физико-химических методов механизма радиационно-химического окисления химических, биологических соединений и их растворов, представлены экспериментальные результаты изучения радиационной стабильности фукоксантина, выделенного из водорослей *Cystoseira*. Полученные результаты спектрофотометрических исследований растворов фукоксантина, содержащих молекулярный кислород, позволили сделать вывод о частичной регенерации этого пигмента в пострadiационный период. Однако, и в отечественной и зарубежной литературе недостаточно сведений о радиационной стабильности других биологически активных соединений из бурых водорослей, включая хлорофилл, порфирины, и данных по их деструкции при радиационной стерилизации. Особое внимание нужно обратить на выбор допустимых доз облучения, оптимально достаточных для стерилизации сырья культивируемых микроводорослей, состав и структура которых критически зависит даже от незначительных изменений условий технологических процессов их выращивания и обработки.

5. Роль климатических факторов в распределении разнообразия водорослей

Изучение разнообразия водорослей континентальных водных объектов имеет большую историю. Однако закономерности распределения видового богатства в связи с наиболее масштабными климатическими параметрами планеты пока остаются на стадии изучения. Климат Земли это сложная динамическая система, изменения в которой представляют кумулятивный эффект многих взаимосвязанных природных процессов. Для оценки скорости изменений климата применяется солнечная светимость, а также земные факторы, связанные с параметрами вращения Земли. Долгосрочная периодичность связана с влиянием этой скорости на распределение массы в земной коре и мантии, эффект гидросферы, создающий флуктуацию более низкого масштаба, наложенную на полярные автоциклы ледовых шапок, с множественными обратными связями. Парниковый эффект CO₂ среди них подпадает под многократное регулирование гидросферы, выветривания горных пород, дегазации почв и производства биомассы, совместно демпфирующих колебаний имеющих отношение к цикличности с низкой амплитудой. Однако климатические переменные можно считать относительно стабильными по сравнению со шкалой времени развития водорослевых сообществ. Такие факторы, как градиент широты или высоты, связаны не только с основными климатическими характеристиками, но и с ключевыми игроками в формировании факторов разнообразия биоты, которые были установлены на нынешнем этапе эволюции биома. Наличие и использование активных систем биоиндикации подтверждает, что сообщества водорослей реагируют на изменения окружающей среды. Климатические условия окружающей среды имеют четко определенный градиент, если рассматривать их на широте широт или высот мест обитания. Изучение взаимосвязи сообществ пресноводных водорослей с климатическим градиентом все еще находится на ранней стадии, но уже

ясно, что реакция сообщества имеет определенные закономерности. Масштаб исследуемой области соответствует задаче. Таким образом, для определения сезонности это может быть весь водный объект или его часть. Для высотного градиента это область, включающая широкий топографический диапазон, как, например, в горах. Для широтного градиента он должен быть частью региона со значительным диапазоном климатического градиента. Целью настоящего исследования является выявление реакции водорослевых сообществ в Евразии на климатическое состояние ее местообитаний на широте и высоте. Таким образом, внедряют разнообразные биоиндикационные и статистические методы, которые представляют собой некоторые новые подходы к анализу воздействия климата на разнообразие пресноводных водорослей. Материал для этого исследования исходит из последних 20 лет исследований в реках и озерах Евразии. Чтобы определить основные модели распределения разнообразия водорослей по климатическим градиентам, использовали статистические методы для разработки флористических и таксономических исследований. Разнообразие водорослей и его распределение были исследованы в различных регионах с климатическим градиентом, связанным с широтой, долготой и высотой водного объекта над уровнем моря. Распределение флор водорослей и их внутренние закономерности оценивались на уровнях альфа- и гамма-разнообразия.

6. Биологическая активность морских водорослей и применение в медицине

Морские водоросли с древних времен привлекали внимание человека. Эти низшие растения, произрастающие на дне водоемов, применялись в рационе питания, как удобрения, как лекарство и как косметическое средство. Установлено, что активные элементы морских водорослей всасываются практически полностью, поскольку их состав близок к плазме человека.

Выявлено, что в составе морских водорослей находятся элементы, которые имеются в тканях и крови человека, а также в морской воде. Вследствие этого водоросли способны возмещать нехватку элементов и содействовать нормализации обмена веществ. В наземных растениях ниже содержание витаминов, чем в морских водорослях. Также антиоксидантная активность, которой обладают полиненасыщенные жирные кислоты бурых водорослей, превышает активность витамина Е в несколько раз. Важно отметить, что в морских водорослях содержатся моно- и дийодтирозин, применяемые для лечения патологий щитовидной железы. Токсичные продукты метаболизма, радионуклиды и соли тяжелых металлов могут быть удалены из организма человека при участии полисахаридов водорослей.

В наше время медицина и фармация заинтересованы в исследовании свойств многих водорослей. Пока лишь несколько десятков видов водорослей из нескольких десятков тысяч находят применение в медицине. В данной статье мы рассмотрели основные эффекты морских водорослей, которые в будущем могли бы быть использованы для создания лекарственных средств и лечения серьезных заболеваний.

Наиболее часто морские водоросли применяют для:

- нормализации обменных процессов. Витаминные комплексы в составе морских водорослей всасываются быстро из-за йода, которым они обогащены. Кальций строит кости, магний улучшает регенерацию тканей и обновляет кровь. В целом, все эти вещества быстро очищают захламлённый организм;

- очищения крови. Свёртываемость крови не повышается, если регулярно применять на себе морские водоросли. Иными словами, риск образования тромбов практически сводится к нулю. Кровь обновляется и разносит питательные вещества быстрее;

- опорно-двигательного аппарата. Когда в организме всего хватает для нормальной работы, сам скелет останется крепким, следовательно, суставы будут в полном порядке.

Любая терапия, связанная с морскими водорослями приведёт к оздоровлению организма и повысит иммунитет — доказано не только наукой, но и практикой.

Препараты на основе морских водорослей широко используются в лечебно-профилактической практике. Наличие биологически активных компонентов определяет детоксикационное, антиканцерогенное и иммуномодулирующее действие. Такие свойства дают предполагать, что морские водоросли обладают экопротекторной активностью.

В результате метаболизации токсических веществ в организме человека может ускоряться процесс образования свободных радикалов, которые оказывают токсическое действие на мембраны клеток организма. Общеизвестно, что аскорбиновая кислота, токоферол, биофлавоноиды и селен, выступающие в качестве антиоксидантов, нейтрализуют свободные радикалы. Клинически доказана эффективность водорослевых препаратов как радиопротекторов. Нейтрализуя образующиеся пероксидные соединения и стимулируя иммунную систему, возможно, добиться защиты организма от радиационного поражения.

Сорбционная активность полисахаридов морских водорослей (например, альгината кальция) позволяет связывать и выводить из организма тяжелые металлы, радионуклиды, высокую активность имеет удаление изотопов стронция.

Альгиновая кислота морских водорослей характеризуется способностью к восстановлению иммунной системы и увеличению устойчивости организма человека к инфекциям. Основываясь на данном сведении, следует применять биологические активные добавки, в состав которых имеются соли альгиновой кислоты, в местах с высоким содержанием вредных и токсичных веществ.

Противоопухолевой природой обладают как цельные морские водоросли, их экстракты, так и различные очищенные биологически

активные вещества – каротиноиды, биофлавоноиды, хлорофилл, пищевые волокна, жирные кислоты.

В морских водорослях содержится большое количество сульфатированных полисахаридов. Они интересны медицине и фармации тем, что характеризуются антиапоптотическими, антиоксидантными, антитоксическими, противовоспалительными действиями. Вследствие этого полисахариды оказывают положительное влияние на органы и ткани организма человека. Наиболее богатым источником бурых водорослей являются фукусковые водоросли.

Рассмотрим антиоксидантный эффект сульфатированных полисахаридов (СПС) морских водорослей. СПС представляют собой антиоксиданты из-за способности предотвращать окислительный стресс, т.е. процесс образования свободных радикалов. Окислительный стресс участвует в нейродегенеративных заболеваниях, является их признаком. Причина этого – дисбаланс прооксидантного и антиоксидантного гомеостаза. Сульфатированные полисахариды морских водорослей обладают функцией защиты клетки от повреждения свободными радикалами, способными перехватывать супероксидные радикалы.

Сульфатированные полисахариды, содержащие фукозу (фуканы или фуконоиды), представляют собой полимеры, входящие в состав морских водорослей. Биологическая активность фуканов актуальна в фармацевтической области для открытия новых безопасных препаратов, основанных на иммуномодулирующем, противоопухолевом и антикоагулянтном действии полимера.

Таким образом, изложенный материал аргументирует эффективность использования препаратов на основе морских водорослей для предупреждения возникновения и терапии заболевания. Препараты на основе водорослей рассматривают как перспективные в медицине и фармации по следующим причинам.

Биологически активные вещества человека имеют сходство с составом и свойствами водорослей, которые являются природными растительными продуктами. Поскольку альгиновая кислота и ее соли, а также фукоиданы проявляют сильный сорбирующий эффект в отношении радионуклидов и солей тяжелых металлов, то возможно их применение в медицине и фармации для терапии и профилактики радиационных поражений. Также морские водоросли выступают растительным сырьем, способным возобновлять ресурсы, что важно для современной экологии.

6.1 Водоросли - источник промышленного сырья

Водоросли являются продуцентами большого количества многообразных ценных, дефицитных и уникальных биоорганических соединений. Использование макроводорослей в качестве источника промышленного сырья имеет сравнительно длительную историю. Еще в начале прошлого столетия из морских водорослей-макрофитов начали получать йод, несколько позже - бром, натрий, калий и некоторые другие элементы. Однако водоросли оказались слишком ценным сырьем, содержащим уникальные, остродефицитные соединения органической природы, чтобы расходовать их на получение химических элементов, извлекаемых ныне из морской воды после ее предварительного концентрирования. К наиболее ценным продуктам, получаемым из водорослей, принадлежат фикоколлоиды (агар, агароид, агароза, каррагенан, агаропектин), альгиновая кислота и ее соли - альгинаты, маннит, сорбит и др.

Фикоколлоиды, являющиеся уникальными продуктами биосинтеза красных водорослей (основные продуценты - виды родов *Gracilaria* Grev., *Gelidium* Lamour., *Ahnfeltia* Fries, *Chondrus* Stack., *Phyllophora* Grev. и др.), находят широкое применение в пищевой, фармацевтической, химической, микробиологической, текстильной, целлюлозно-бумажной, парфюмерной

и других отраслях промышленности. В больших количествах потребляют агар для научных целей (в бактериологии, экспериментальной микологии и альгологии), а также в санитарно-эпидемиологической практике и технике. Не менее широко применяют альгиновую кислоту и альгинаты, уникальными продуцентами которых являются бурые водоросли. Альгинаты используют в химической промышленности (для стабилизации растворов и суспензий, в производстве клеев, лаков, красок, пластмасс, синтетических волокон), в пищевой промышленности (при изготовлении консервов, мороженого, фруктовых соков, хлебобулочных и кондитерских изделий), при изготовлении строительных материалов, в книгопечатании, в текстильной, фармацевтической промышленности (при изготовлении растворимых хирургических нитей, паст, лечебных мазей, биопротекторов и т. д.), в парфюмерии, литейном производстве и электросварке.

Маннит используют в фармакологии (изготовление лекарств для диабетиков), в пищевой промышленности (продукты питания для диабетиков), химической - при изготовлении синтетических смол, красок, целлюлозно-бумажной, кожевенной, оборонной промышленности и т. д. Из водорослей изготавливают кормовую муку, использование которой в животноводстве способствует повышению его продуктивности, увеличению содержания йода и других микроэлементов в продуктах питания. Морские водоросли являются сырьем для получения дорогостоящих дефицитных медицинских препаратов - онкостатических, заменителей крови, препаратов для лечения лучевой болезни и др.

Потенциальные возможности применения морских водорослей-макрофитов, несомненно, шире масштабов их современного использования. Они рассматриваются как перспективный объект для выделения гемагглютининов, гликопротеидов, получения полиэлектролитов, простых сахаров и кормовых дрожжей, как сырье для целлюлозно-бумажной промышленности. Из морских водорослей выделены метаболиты, обладающие антимикробным,

антивоспалительным, антигельминтным, антикоагулирующим действием. Полученный из ламинарии ламинин является гипотензивным средством, фукостерин способствует снижению содержания холестерина в организме млекопитающих. Некоторые комплексные полимеры водорослей являются противоядием против сильнейших токсинов типа кураре. Особый интерес для фармакологии представляют токсинообразующие водоросли.

Бурный рост водорослевой промышленности привел к необходимости учета естественных запасов промысловых водорослей, исследования темпов их естественного возобновления при промышленном использовании. Ведется разведка новых видов сырья и оценка перспектив их использования водорослевой промышленностью. Промысловые водоросли стали объектом марикультуры; разрабатывается технология их искусственного культивирования в промышленных масштабах, сбора урожая, оценки качества сырья, способов его хранения и комплексной переработки. Реальностью стали морские плантации промысловых водорослей. Ряд морских держав, таких как Япония, США, Канада, Франция, Дания, СССР, Филиппины, Индонезия и другие, особенно те, для которых водоросли являются важной статьей экспорта и государственного дохода, планируют дальнейшее расширение их площадей, интенсификацию методов аквакультуры.

Масштабы использования микроводорослей в качестве промышленного сырья пока более ограничены, хотя перспективы здесь практически необозримы. Особенно ценятся водоросли - продуценты стеролов, витаминов, пигментов, ферментов, веществ гормональной природы, антибиотиков, альгицидов, инсектицидов, репеллентов и других физиологически активных соединений, концентраторы ценных и редких элементов - кобальта, никеля, молибдена, золота и др. Обсуждаются возможности использования микроводорослей для промышленного получения липидов, углеводов, водорода, глицерина, полисахаридов, меченных и дейтированных соединений. Внеклеточные полисахариды

микроводорослей могут быть использованы как эмульгаторы, флокулянты, сырье для получения очищенной нефти. Разрабатывают способы одновременного получения из видов рода *Dunaliella* Теод. глицерина, каротина и белка; причем стоимость глицерина из водорослей составляет 1 доллар за 1 кг.

Микроводоросли находят применение в микробиологической промышленности - как биостимуляторы, заменители пищевых продуктов (мяса, молока и др.) в питательных средах, а также для осуществления управляемого биосинтеза различных органических соединений. Заслуживают внимания факты использования микроводорослей в фармацевтической, пищевой, парфюмерной промышленности в качестве источников жиров, красителей, ароматических, физиологически активных соединений и других веществ. Из водорослей изготавливают лекарственные препараты для лечения незаживающих ран, сердечно-сосудистых, желудочно-кишечных, онкологических заболеваний.

Важное значение приобретают водоросли как источник иммобилизованных ферментов используемых в пищевой и мясо-молочной промышленности для получения аминокислот. Гидрогеназы применяют в искусственных фотосинтетических системах. Обсуждаются перспективы использования водорослей для обогащения руд при извлечении благородных металлов.

Более широкое использование массовых культур микроводорослей как источника промышленного сырья лимитируется сравнительно высокой стоимостью их биомассы, обусловленной несовершенством методов их выращивания и сбора урожая, применением дорогостоящих сред для их выращивания и т. д. Наиболее рентабельным считают производство промышленного сырья из микроводорослей, сопряженное с очисткой сточных. Почти в 3-5 раз снижается себестоимость биомассы при использовании специально отселектированных высокопродуктивных штаммов водорослей. Рентабельность промышленной культуры

микроводорослей повышается при использовании биомассы для получения ценных метаболитов, в первую очередь, лекарственных препаратов.

Дешевым источником промышленного сырья является биомасса водорослей, вызывающих «цветение» воды. Разработана технология сбора, консервирования и промышленной переработки биомассы сине-зеленых водорослей для получения кормовых концентратов, аминокислот, хлорофиллкаротиновой пасты, ароматических соединений, компонентов питательных сред для выращивания кормовых дрожжей, энтомопатогенных микроорганизмов, флокулюентов, репеллентов, антифудантов.

Важным промышленным сырьем являются также полезные ископаемые, образовавшиеся в результате фотосинтетической деятельности древних водорослей в минувшие геологические эпохи. К ним принадлежат мощные залежи графита, известняков, мела, диатомитов и трепелов, горючих сланцев и газов, сапропелей, некоторых разновидностей каменного угля, возможно, также нефти. На территории Тюменской области недавно открыты огромные залежи диатомитов - до 500 триллионов м³. Считают, что это открытие можно поставить в один ряд с обнаружением за Уралом запасов нефти и газа, так как диатомиты - сырье многоцелевого назначения. Уже сегодня они могут служить источником около 100 разнообразных продуктов, в том числе хрусталя, жидкого стекла, шлифовальных материалов, сорбентов, оптического кварца, оптического стекловолокна, необходимого для развития электроники, энергетики и некоторых других отраслей народного хозяйства. Диатомиты используют при изготовлении динамита и бездымного пороха, в парфюмерии, металлургии и других отраслях легкой и тяжелой промышленности. Это превосходный, принципиально новый строительный материал - красивый, легкий, дешевый, доступный, огнеупорный, с высокими звуко- и тепло- изоляционными свойствами.

Обсуждается возможность использования его для получения принципиально новых промышленных материалов, а также в сельском хозяйстве. Трудно назвать отрасль, в которой диатомиты не нашли бы применения .

Не менее разнообразно применение сапропелей. Это источник получения кокса, смол, бензина, керосина, парафина, горючих газов, органических кислот, спиртов, смазочных масел, аммиака, пластмасс, изоляционных материалов, лаков, красок, бумаги, фармацевтических препаратов и т. д.

В больших количествах сапропели используют как топливо, а в сельском хозяйстве - как высококачественное органическое удобрение и в качестве добавок к корму скота.

В химическом отношении до сих пор изучена лишь небольшая часть мировой флоры водорослей - не более 1-2 % их видового состава. Учитывая огромное разнообразие мира водорослей, а также возрастающий интерес к ним со стороны ученых и практиков народного хозяйства, можно ожидать в недалеком будущем новых открытий в этом мире уникальных органических соединений, выделения новых перспективных продуцентов ценных метаболитов, в том числе лекарственных препаратов, выявления новых аспектов их применения в различных отраслях народного хозяйства и медицины. Сегодня микроводоросли являются одним из признанных объектов биотехнологии. Есть все основания ожидать, что они станут одним из основных объектов промышленного фотосинтеза, идея которого, принадлежащая К. А. Тимирязеву, ныне близка к осуществлению.

6.2 Использование водорослей для биологического анализа ВОДЫ

Биологический анализ воды наряду с другими методами используется при оценке состояния водоемов и контроля за качеством воды. Водоросли

благодаря стенотопности многих видов, их высокой чувствительности к условиям окружающей среды играют важную роль в биологическом анализе воды.

Качество или степень загрязнения воды по составу водорослей оценивают двумя способами: 1) по индикаторным организмам; 2) по результатам сравнения структуры сообщества на участках с различной степенью загрязнения. В первом случае по присутствию или отсутствию индикаторных видов или групп и их относительному количеству, пользуясь заранее разработанными системами индикаторных организмов, относят водоем или его участок к определенному классу вод. Во втором случае заключение делают по результатам сопоставления состава водорослей на разных станциях или участках водоема, в разной мере подверженных загрязнению.

В настоящее время существует несколько систем для биологической индикации загрязненных вод. В альгологии для этих целей применяют систему сапробности вод, оцениваемую степенью их загрязнения органическими веществами и продуктами их распада. Как известно, наибольшее признание получила система определения сапробности, предложенная в 1908 г. Р. Кольквитцем и М. Марссоном, и ее последующие модификации. Эти авторы считали, что распад находящегося в составе сточных вод органического вещества носит ступенчатый характер. В связи с этим водоемы или их зоны в зависимости от степени загрязнения органическими веществами подразделяют на поли-, - мезо- и олигосапробные.

В полисапробной зоне, находящейся вблизи от места сброса сточных вод, происходит расщепление белков и углеводов в аэробных условиях. Эта зона характеризуется почти полным отсутствием свободного кислорода, наличием в воде неразложившихся белков, значительных количеств сероводорода и диоксида углерода, восстановительным характером биохимических процессов. Число видов водорослей,

способных развиваться в этой зоне, сравнительно невелико, но зато они встречаются в массовых количествах.

В мезосапробной зоне загрязнение выражено слабее: неразложившихся белков нет, сероводорода и диоксида углерода немного, кислород присутствует в заметных количествах, однако в воде есть еще такие слабоокисленные азотистые соединения, как аммиак, аминок- и амидокислоты. Мезосапробная зона подразделяется на α - и β -мезосапробные подзоны. В первой встречаются аммиак, аминок- и амидокислоты, но уже есть кислород. В этой зоне отмечаются синезеленые водоросли родов *Oscillatoria* Vauch. и *Phormidium* Kütz. Минерализация органического вещества в основном идет за счет аэробного окисления, в частности бактериального. Мезосапробная подзона характеризуется присутствием аммиака и продуктов его окисления - азотной и азотистой кислот. Аминокислот нет, сероводород встречается в незначительных количествах, кислорода в воде много, минерализация идет за счет полного окисления органического вещества. Видовое разнообразие водорослей здесь больше, чем в предыдущей подзоне, но численность и биомасса организмов ниже. Наиболее характерными для этой подзоны являются диатомовые водоросли из родов *Melosira* Ag., *Diatoma* D. C., *Navicula* Bory и зеленые из родов *Cosmarium* Corda ex Ralfs, *Spirogyra* Link, *Cladophora* Kütz., *Scenedesmus* Meyen .

В олигосапробной зоне сероводород отсутствует, диоксида углерода мало, количество кислорода приближается к нормальному насыщению, растворенных органических веществ практически нет. Для этой зоны характерно высокое видовое разнообразие водорослей, но численность и биомасса их незначительны.

Совершенствование системы Р. Кольквитца и М. Марссона шло путем расширения списка и уточнения видов - индикаторов загрязнения, а также переводом качественных оценок в количественные (индекс сапробности по Р. Пантле, Г. Буку; дифференциация характерности индикаторных

организмов и учет их численности на единицу пространства по М. Зелинке и П. Марвану).

В связи с тем, что индикаторное значение многих видов водорослей нередко зависит от условий их произрастания, в настоящее время признано необходимым учитывать не только наличие конкретных видов - индикаторов воды, но и их численность, соотношение с другими видами в данной экосистеме. Необходимы и другие дополнительные показатели, позволяющие более дифференцированно подходить к использованию конкретных видов водорослей в качестве индикаторов. В частности, целесообразно учитывать данные о состоянии популяции видов-индикаторов (особенности их возрастных и морфологических спектров, частоту встречаемости уродливых структур и др.). Необходимо создать специальный атлас морфологических уродств - показателей загрязнения окружающей среды. Разработка тестов морфологического контроля состояния популяций водорослей - один из реальных путей совершенствования методов экологического мониторинга.

Весьма чувствительной к условиям внешней среды является структура фитопланктона. Наряду с численностью, биомассой, обилием видов в качестве показателей загрязнения вод перспективными могут быть индекс видового разнообразия и информационные индексы.

Разработка методов биологического анализа чистоты вод необходима для организации их экологического мониторинга. Анализ следует осуществлять на основании изучения особенностей изменения видового и количественного разнообразия индикаторных организмов, физиологического состояния гидробионтов, выявления нарушений в ходе интегральных процессов (соотношение между продукцией и деструкцией органического вещества и др.). Данные должны быть формализованы в цифровом выражении: в виде кодов, матриц, индексов - видового разнообразия, сапробности, биоиндексов (Вудвисса) или баллов Шендлера.

Водоросли широко используют в токсикологическом контроле воды. Они пригодны для установления токсичности многих веществ, содержащихся в воде водоемов и сточных водах, таких как соединения тяжелых металлов, детергенты, пестициды и др. На основании данных, полученных при изучении водорослей, делают научно обоснованные заключения о предельно допустимых концентрациях различных веществ, сбрасываемых в водоемы. Для токсикологического контроля часто используют зеленые водоросли из родов *Scenedesmus* Meyen, *Ankistrodesmus* Corda, *Chlamydomonas* Ehr., *Rhizoclonium* Kütz., *Hydrodictyon* Roth.

6.3 Использование водорослей в геологии

Использование водорослей в качестве индикаторных организмов в геологии и юридической практике зиждется на наличии среди них большого количества стенотопных видов, нуждающихся для своего существования в определенной комбинации внешних условий, привязанных к определенному биотопу, вне которого они не могут существовать. В противоположность им широко распространенные эвриотопные виды, способные существовать в разных биотопах, в качестве индикаторных организмов непригодны. Использование водорослей как индикаторных организмов в геологии, кроме того, возможно благодаря их большой древности, а также способности некоторых из них сохраняться в ископаемом состоянии.

Особое значение в геологии имеют водоросли, обладающие прочными клеточными покровами или внутриклеточным скелетом, благодаря которому они хорошо сохраняются в ископаемом состоянии (дурипартическая сохранность). К ним принадлежат диатомовые и золотистые (включая *Silicoflagellatophyceae* и *Coccolithales*) с кремнезёмовыми панцирями или внутриклеточными скелетами (*Silicoflagellatophyceae*); у представителей порядка *Coccolithales* клеточные

покровы включают известковые чешуйки - кокколиты. Некоторые сине-зеленые, зеленые (включая Charophyceae) и красные водоросли образуют вокруг своих слоевищ в процессе фотосинтеза известковые чехлы или откладывают карбонаты в клеточных стенках. Их органические соединения постепенно замещаются кристаллами кальцита - происходит петрификация, возникают окаменелости. Из таких окаменелостей в морях и океанах вырастают огромные подводные скалы - рифы, которые тянутся на тысячи километров (например, у берегов Австралии). Харациты - известняки, сложенные обызвествленными оогониями Charophyceae, образуют пласты толщиной до 12 м. Мощные известняки толщиной до 1100 м возникли благодаря жизнедеятельности древних докембрийских сине-зеленых водорослей. Некоторые ископаемые водоросли сохраняются в виде фитолейм (обугленных остатков) или отпечатков. Они принимают участие в образовании углей (богхедов), твердых и жидких нефтеподобных соединений (горючих сланцев, сапропелей), графита.

Все типы остатков - это ценнейшие документы, позволяющие судить о физико-географических условиях среды в различные геологические периоды. Изучение их имеет большое практическое значение. Помимо непосредственного использования полезных ископаемых, образовавшихся в результате жизнедеятельности древних водорослей, находки их имеют большое индикационное значение. К рифовым известнякам, например, приурочены залежи алюминиевых бокситовых руд, месторождения нефти и каменного угля. Широкое применение в геологической разведке приобрел разработанный советскими учеными (А. П. Жузе, М. М. Забелина, И. А. Киселев, В. С. Порецкий, А. И. Прошкина-Лавренко, В. С. Шешукова) метод диатомового анализа. Этот метод пытаются использовать в юридической практике для выяснения обстоятельств гибели людей (особенно в водной среде), однако возможность таких подходов дискутируется.

7. Водоросли - агенты самоочищения естественных водоемов и доочистки сточных вод в системах искусственной очистки

Под самоочищением водоемов понимают совокупность биологических и физико-химических процессов, обуславливающих способность водоема освобождаться от загрязнений. Водоросли являются важным компонентом комплекса организмов, принимающих участие в самоочищении водоемов, формировании качества воды, улучшении санитарно-гигиенического состояния водоемов. Биологически полноценной считается вода, которая содержит не только все соли и микроэлементы, но также белки, ферменты, витамины и другие продукты жизнедеятельности гидробионтов, в том числе и водорослей.

Для ускорения многих процессов биологического самоочищения и улучшения питьевых качеств воды большое значение имеет обогащение ее кислородом, выделяющимся водорослями в процессе фотосинтеза. Установлено, что фотосинтетическая аэрация часто превосходит атмосферную или вполне соизмерима с ней. Так, в Волгоградском водохранилище фотосинтетическая продукция кислорода за вегетационный период достигает 10,5 млн. т и примерно равна атмосферной. Фотосинтетическое аэрирование воды не только усиливает минерализацию органических веществ, но и ускоряет многие процессы биологической детоксикации, тем самым улучшая качество воды.

На качество воды огромное влияние оказывают метаболиты, выделяемые в процессе жизнедеятельности водорослей. В экстрактах водорослей обнаружены вещества с антирадикальными и антиокислительными свойствами: α -токоферол, каротиноиды и др. В "цветущих" водоемах обнаруживаются токоферолы, витамины А, D, К и каротиноиды, обладающие антиокислительной активностью, в концентрации 10^{-9} - 10^{-6} моль/л. Присутствие в воде большого количества

водорослей, способных ферментативно расщеплять перекиси, служит дополнительным фактором подавления неблагоприятных последствий окисления растворенных органических веществ .

На основании гипотезы о биологическом иницировании радикальных процессов самоочищения водоемов предложена динамическая модель природной воды как каталитической окислительно-восстановительной системы открытого типа. Роль отдельных групп водорослей в этих процессах различна. Так, зеленые и диатомовые водоросли выделяют в процессе фотосинтеза перекись водорода, способствуя переводу примесей природной воды в окисленное состояние и активируя процессы самоочищения. Сине-зеленые водоросли, наоборот, выделяют в среду вещества-восстановители, тормозящие эти процессы.

Важным вопросом общей проблемы охраны водоемов является биологическая очистка сточных вод, основанная на деятельности различных микроорганизмов. В системе очистных сооружений для доочистки различных типов сточных вод наиболее широко используют биологические пруды, биофильтры, поля фильтрации. Биологическое самоочищение в них осуществляется в результате жизнедеятельности всех групп организмов, входящих в данную экосистему. Важными компонентами данной системы являются бактерии и водоросли. Бактериальный биосинтез и фотосинтез водорослей - главные биологические процессы, которые обеспечивают доочистку сточных вод. Особый интерес представляет использование для доочистки сточных вод одноклеточных зеленых водорослей. С одной стороны, их развитие, спонтанное или индуцированное, играет важную роль в процессах биологического самоочищения водоемов, с другой - биомасса водорослей может быть использована для получения ценных органических веществ, продуцируемых водорослями.

Основные теоретические представления о факторах и условиях, которые определяют эффективность очистки сточных вод в биологических

прудах, сформулированы в ряде работ отечественных и зарубежных авторов. Согласно этим представлениям, в нормально функционирующих аэробных и факультативно аэробных биологических прудах кислород, необходимый для бактериального окисления загрязняющих веществ, доставляют водоросли, которые выделяют его в процессе фотосинтеза. Бактерии, используя растворенный кислород в процессе жизнедеятельности, минерализуют загрязняющие органические вещества. Диоксид углерода, фосфаты, аммонийный и нитратный азот, освобожденные при бактериальном разложении, легко потребляются водорослями, что иногда приводит к их массовому развитию в водоемах.

Исследование состава водорослей различных водоемов, в которые поступают сточные воды различных типов, свидетельствует о том, что основное место в них занимают зеленые, эвгленовые и диатомовые водоросли, а в некоторых случаях – сине-зеленые. Среди зеленых водорослей доминируют обычно *Chlorococcales*, которые устойчивы к длительному воздействию многих токсических веществ.

Клетки водорослей способны аккумулировать из воды различные химические элементы, причем коэффициенты их накопления достаточно высоки. Наиболее мощными концентраторами являются пресноводные зеленые водоросли, особенно нитчатые. При этом интенсивность накопления в них металлов гораздо выше, чем в других пресноводных гидробионтах. Немалый интерес представляет способность водорослей концентрировать в себе радиоактивные элементы. Фитопланктон играет роль ловушки для радионуклидов, он сорбирует большинство продуктов ядерного распада: стронций-90, цирконий-95, иод-131, рутений-106, цезий-137, церий-144. Отмершие клетки водорослей удерживают накопленные элементы не менее прочно, чем живые, а в некоторых случаях десорбция из мертвых клеток меньше, чем из живых. Способность водорослей концентрировать в клетках и прочно удерживать химические элементы и

радионуклиды позволяет использовать их в специализированных системах очистки (дезактивации) промышленных сточных вод.

В связи с разработкой методов массового культивирования одноклеточных зеленых водорослей стало возможным интенсифицировать процессы самоочищения различных типов сточных вод. Так, в культуре водорослей из порядка *Chlorococcales* на сточных водах резко снижается биологическая потребность в кислороде (БПК), сокращается анаэробный период и раньше наступает стадия нитрификации. При культивировании зеленых водорослей на сточных водах в них снижается содержание минеральных форм азота и фосфора, повышается щелочность, что является одним из существенных факторов очистки.

При массовом развитии зеленых водорослей в сточных водах, как в естественных условиях, так и в культуре, значительно увеличивается скорость отмирания патогенных микроорганизмов. Некоторые зеленые, сине-зеленые и диатомовые водоросли являются антагонистами вируса гриппа, полиовируса. Выделяемые водорослями биологически активные вещества играют важную роль в обеззараживании воды и подавлении жизнедеятельности патогенной микрофлоры.

Водоросли, так же как и бактерии, принимают участие в очистке сточных вод от ряда органических соединений, утилизируя необходимые биогенные элементы: фосфопротеиды, фосфолипиды, фосфогликозиды, нуклеиновые кислоты. Как источник фосфора водоросли могут утилизировать даже синтетические детергенты. Имеются сведения о деструкции водорослями таких органических соединений, как сахара, аминокислоты, пептон, гидролизат казеина, а также таких компонентов сточных вод как фенол и алкилсульфат. В специальных биологических прудах сообщества водорослей и бактерий используют для разложения и детоксикации гербицидов. Доказана способность ряда зеленых водорослей (*Chlorella*, *Chlamidomonas* Ehr.) и сине-зеленых (*Gloeocapsa* (Kütz.) em. Gollerb., *Anabaena* Bory, *Tolypothrix* Kütz.) гидролизовать ациланилидный

гербицид пропанил, превращая его в 3,4-дихлоранилин, который быстрее разрушается бактериями. Некоторые сине-зеленые водоросли разлагают фенилкарбаматные гербициды - профам и хлорпрофам - соответственно на анилин и хлор - производные.

Сточные воды, очищенные с помощью наиболее совершенных методов, все же остаются токсическими по отношению к гидробионтам. Альгобактериальные сообщества, которые используются для доочистки сточных вод, позволяют получить воду, которая по гидрохимическим и бактериологическим показателям соответствует ГОСТу «Вода питьевая».

8. Токсическое влияния отдельных видов водорослей

Токсическое влияния водорослей – это выделение токсических веществ в водную среду при разрушении клеток с последующим проникновением этих токсинов.

В последние десятилетия токсические водоросли стали предметом интенсивных исследований. В природных условиях токсичность водорослей проявляется обычно при их обильном развитии, когда многократно суммируется токсический эффект отдельных микроскопических индивидов, не оказывающих заметного отрицательного действия при их обычном развитии. Токсические виды встречаются среди динофитовых, золотистых, синезеленых и зеленых водорослей. Среди динофитовых водорослей, вызывающих "красные приливы" на огромных морских акваториях, к токсическим относятся представители родов *Gonyaulax* (*G. acatenella*, *G. catenella* (Lev.) Kof., *G. monilata* Howell., *G. polyedra* Stein., *G. tamarensis* Leb.), *Gymnodinium* (*G. breve* Ballantine, *G. veneficum* Danis), *Noctiluca* (*N. sciutillan* Lebour).

Токсическое действие динофитовых проявляется в массовой гибели рыбы и других морских животных, в раздражении дыхательных путей людей, живущих на побережье, а также в их отравлении (часто со смертельным исходом) при употреблении в пищу некоторых видов

моллюсков из родов *Mytilus* и *Saxidomus*, которые аккумулируют водорослевые токсины, но сами к ним не чувствительны. Подобные отравления были давно известны жителям морских побережий, которые называют их "моллюсковым токсикозом". Симптомами этой болезни являются прогрессирующий паралич и нарушение дыхания. Смерть в результате «моллюскового токсикоза» может наступить через 2-12 ч в зависимости от полученной дозы.

Выделены и детально исследованы токсины только из нескольких видов динофитовых водорослей: *Gonyaulax catenella*, *G. tamarensis*, *Gymnodinium breve*. Сильное нервнопаралитическое действие выделенных из них токсинов сходно с действием растительного алкалоида кураре и тетродотоксина. К токсическим динофитовым относится также пресноводная водоросль *Peridinium polonicum* Wotosz. (= *Glenodinium gymnodinium* Penard), обильно развивающаяся в озерах Японии и вызывающая массовую гибель рыбы.

Среди золотистых водорослей известен один токсический вид - *Prymnesium parvum* Cart., который довольно широко распространен в равнинных и горных озерах и эстуариях Западной Европы. Выделяемый этим видом токсин также может быть причиной гибели рыб. На нашей территории *P. parvum* зарегистрирован в Азовском море и в солоноватых прудах на Арабатской Стрелке, где наблюдалась гибель сеголетков карпа и других рыб.

Токсичные виды зеленых водорослей относятся к родам *Scenedesmus* Meyen (*S. quadricauda* Breb. и *S. obliquus* Kütz.) и *Coelastrum* Näg. (*C. microporum* Näg.) из порядка *Chlorococcales*.

Наибольшее количество токсических видов выявлено среди синезеленых водорослей. Это *Microcystis aeruginosa* Kütz. em. Elenk., *M. wesenbergii* Komarek, *M. (Aphanocapsa) farloviana* Drouet et Daily, *Coelosphaerium kuetzingianum* Näg., *Woronichinia naegelianae* (Ung.) Elenk., *Oscillatoria erythraea* (Ehr.) Geitl.

Токсическое действие сине-зеленых водорослей проявляется в массовой гибели гидробионтов, водоплавающей птицы и домашних животных. У человека при отравлении токсинами этих водорослей развивается аллергия, конъюнктивит, пищевая интоксикация. При длительном употреблении воды или рыбы из водоемов, подверженных интенсивному "цветению", человек заболевает гаффской, или юксовско-сартланской, болезнью, в ходе которой поражаются почки, нервная и мышечная система, нарушаются двигательные функции и т. д. Болезнь нередко имеет летальный исход. Вообще по своему действию токсины сине-зеленых водорослей в несколько раз превосходят такие яды, как кураре и ботулин. Токсичность сине-зеленых водорослей зависит от их количества, особенностей обитания, видового состава и физиологического состояния.

Токсическое действие *Microcystis aeruginosa* обусловлено двумя токсинами: один (эндотоксин) образуется непосредственно в теле водоросли и представляет собой циклический полипептид, называемый фактором быстрой смерти (FDF), второй выделяется сопутствующими бактериями. *Aphanizomenon flos-aquae* выделяет несколько токсинов, из которых изучен только сакситоксин. Виды рода *Anabaena* продуцируют анатоксин, названный по скорости действия фактором очень быстрой смерти (VFDF), который представляет собой алкалоид. Из *Lyngbya majuscula* выделен и идентифицирован лингбиотоксин и алкалоид.

Технология очистки воды от токсических веществ очень сложна, поэтому предпочтение следует отдавать профилактике чистоты водоемов. Нельзя допускать скопления водорослей вблизи водозаборов и мест отдыха людей, водопоя животных, а также их накопления в системах водоочистки.

9. Основные понятия экстракции биологически активных веществ

Экстракция – процесс извлечения компонента (компонентов) из растворов или твердых материалов избирательными растворителями (экстрагентами) [45].

Целью экстракции является разделение смесей, повышение концентрации любого вещества, освобождение растворителя от примесей или его замена и тому подобное. Значительным преимуществом экстрагирования сравнению с другими процессами разделения жидких смесей является низкая рабочая температура, обычно комнатная. Для проведения экстракции используют специальные аппараты - экстракторы, к которым помещают исходную смесь и растворитель (экстрагент). В результате экстракции образуются экстракт - раствор добытых компонентов в экстрагенте и рафинат - смесь, в которой концентрация этих компонентов будет меньше. Процесс экстрагирования можно отобразить с помощью схемы.

Экстрагент (растворитель) выбирают в зависимости от механизма и технологических особенностей процесса экстрагирования.

Основные требования к экстрагенту:

1. малая растворимость в компоненте - носители исходной смеси (в первичном растворителе)
2. селективность, то есть способность извлекать из исходной смеси или материала только один компонент или группу компонентов.

При выборе экстрагентов следует сравнивать их плотность, t кип и $T_{\text{займ}}$ давление насыщенного пара, показатель преломления, растворимость в воде, токсичность, фармакологическую индифферентность и тому подобное. В химической и фармацевтической промышленности чаще всего применяют такие экстрагенты, как вода, этанол, бензол, четыреххлористый углерод, хлороформ, трихлорэтилен, ацетон, диэтиловый эфир, сжиженные газы и

тому подобное. При экстрагировании из растительного сырья для улучшения условий разделения часто используют смешанные растворители. В таблице приведены основные физические характеристики некоторых органических растворителей, необходимые для расчетов.

Для повышения эффективности экстракции подбирают такие условия ее проведения (добавление электролитов или других добавок, температура, давление, уровень pH и т.д.), при которых уменьшается влияние побочных реакций, например. диссоциации, ассоциации и тому подобное.

При проведении экстракции из твердой сырья растительного или животного происхождения скорость процесса повышают в несколько раз действием ультразвука на суспензию, которая образуется после добавления соответствующего растворителя к измельченному сырью.

Для интенсификации процесса экстракции в условиях химического и фармацевтического производства широко применяют экстракторы, действие которых основано на принципах противотока и перемешивания жидкостей. При промышленном разделении Е. проводят или в каскаде аппаратов типа смеситель-отстойник, или в противоточных экстракционных колоннах. Преимуществом смесителя-отстойника является быстрое восстановление режима в каскаде после прекращения процесса, простота эксплуатации и тому подобное. Недостатки - большое количество механического и пневматического оборудования, медлительность достижения равновесия и тому подобное.

Области применения экстракции быстро расширяются. В настоящее время можно назвать аналитическую химию, радиохимию, ядерную технологию, технологию цветных и редких металлов. Кроме того, необходимо отметить большое значение экстракции для препаративных и аналитических целей в научных исследованиях, например при изучении процессов комплексообразования и состояния веществ в растворах. Развитие экстракционных методов достигло такой ступени, что в настоящее время можно экстрагировать любой элемент или разделить любую пару элементов

путем применения тех или иных экстракционных систем или выбора соответствующих условий экстракции. Для прогнозирования экстракционной способности различных соединений используются достижения термодинамики, координационной химии, теории растворов, органической химии. Поэтому изучение экстракционных систем способствует развитию химии в целом.

Большие успехи экстракции в технологии ядерного горючего и антибиотиков хорошо иллюстрируют широкие возможности метода экстракции. Эти успехи обусловили, в свою очередь, усиление физико-химических исследований и способствовали расширению областей применения экстракции. Настало время сделать обзор важнейших из них, появившихся в последнее время. Так как развитие экстракции связано с успехами многих смежных дисциплин, невозможно для одного человека быть на уровне современных достижений во всех этих областях.

В химической промышленности применяют экстракцию для извлечения уксусной кислоты из разбавленных водных растворов, муравьиной кислоты из ее азеотропной смеси с водой аконитовой кислоты из патоки кислот, альдегидов, кетонов и спиртов из продуктов окисления природного газа хлорбензола в производстве синтетического фенола для обезвреживания промышленных стоков для очистки едкого натра от хлоридов и хлоратов натрия для выделения перекиси водорода из продуктов каталитического гидрирования 2-этилантрахинона для получения высококачественной фосфорной кислоты, силиконов высокой степени чистоты. Методом экстракции пользуются в коксохимической промышленности (извлечение фенолов и ароматических углеводородов), в химико-фармацевтической (выделение многочисленных природных и синтетических соединений, в том числе антибиотиков и витаминов) в пищевой промышленности (очистка масел и жиров) в металлургических процессах (для извлечения урана и тория; для регенерации облученного

ядерного горючего; для разделения ниобия и тантала, циркония и гафния, редкоземельных элементов) [46, 47].

9.1 Свойства экстрагентов

Селективность - основное свойство, которым должен обладать экстрагент. Указанное свойство характеризует способность экстрагента предпочтительно извлекать один из двух компонентов раствора. С этой точки зрения наиболее подходит тот экстрагент, который растворяет максимальное количество одного компонента и минимальное количество другого.

Емкость. Если экстрагент не обладает большой емкостью, то есть способностью растворять относительно большое количество избирательно извлекаемого компонента, то, несмотря на его высокую селективность, применение экстрагента может оказаться неэкономичным из-за необходимости иметь в экстракционной системе большое количество циркулирующего экстрагента.

Растворимость экстрагента. Желательно чтобы экстрагент и исходный растворитель извлекаемого компонента обладали наименьшей взаимной растворимостью. Это приводит к увеличению селективности, и кроме того, упрощается регенерация экстрагента и отпадает необходимость в дополнительной обработке получаемого рафината для выделения растворенного в нем экстрагента.

Плотность. При выборе экстрагента существенную роль играет разность плотностей фаз, которая должна быть возможно большей. Разность плотностей фаз определяет не только скорость расслаивания несмешивающихся жидкостей, но и производительность экстракционного оборудования. Кроме того, необходимо учитывать, что при смешении жидкостей происходит изменение плотностей фаз за счет их взаимной растворимости.

Воспламеняемость. Это свойство экстрагента обычно характеризуется его температурой вспышки, которая в целях пожаробезопасности должна

быть достаточно высокой. Если в процессе экстракции используется горячий экстрагент, он должен не только иметь достаточно высокую температуру вспышки, но и обладать узким диапазоном пределов взрываемости его паров в смеси с воздухом.

Токсичность. Использование в промышленности высокотоксичных экстрагентов сопряжено с трудностями выполнения требований техники безопасности, и их применения по возможности следует избегать. Токсичные экстрагенты не должны применяться в пищевой и парфюмерной промышленности.

Стоимость. Низкая стоимость и доступность экстрагента являются важными характеристиками. Несмотря на то, что экстрагент регенерируют после экстракции, необходимо вводить в процесс некоторое количество свежего экстрагента для восполнения необратимых потерь.

Межфазовое натяжение. Для ускорения коалесценции несмешивающихся жидкостей при их разделении (отстаивании) необходимо, чтобы межфазовое натяжение было достаточно высоким. Однако, чрезмерно большое межфазовое натяжение приводит к увеличению энергии, затрачиваемой на создание дисперсии. Жидкости с малым межфазовым натяжением образуют стабильные эмульсии, возникновение которых трудно предотвратить.

Реакционная способность и стабильность. Химическая реакция между экстрагентом и компонентами исходного раствора нежелательна, поскольку усложняется стадия регенерации экстрагента. Вместе с тем, такая реакция обычно увеличивает коэффициент распределения вещества между фазами. Поэтому, если происходит химическая реакция, то она должна быть обратимой, иначе стоимость регенерации экстрагента будет велика. Например, уран, извлекают из разбавленных кислых растворов алкилами фосфорной кислоты, химически взаимодействующими с исходным раствором, при этом экстрагент регенерируют экстракцией из него урана более концентрированной кислотой.

Вязкость. С уменьшением вязкости экстрагента уменьшаются затраты энергии на перекачивание и перемешивание, увеличивается скорость тепло- и массопередачи, а также скорость осаждения дисперсий. Иногда для уменьшения вязкости экстрагента его смешивают с инертным растворителем, например, при экстракции урана трибутилфосфат смешивают с керосином или другими углеводородами.

Регенерируемость. Во всех процессах жидкостной экстракции необходимо выделять экстрагент из продуктов экстракции, чтобы предотвратить загрязнение этих продуктов экстрагентом, а также свести к минимуму его потери. Если экстрагент выделяется посредством ректификации, важное значение имеет летучесть и теплота парообразования экстрагента. Для регенерации экстрагента помимо ректификации применяют другие методы, например: перегонка с водяным паром, выпаривание, кристаллизация, жидкостная экстракция, химическая реакция. Во многих случаях стоимость регенерации экстрагента составляет большую часть стоимости всего процесса разделения, поэтому вопросам выбора схемы регенерации следует уделять особое внимание [45].

9.2 Условия экстракции вещества

Извлечение металла в органическую фазу возможно только в том случае, если растворимость соединений этого металла в органическом растворителе выше, чем в воде. В реальных системах металл существует в виде разнообразных соединений. Следует учитывать, что в ходе экстракции могут образоваться формы, которых в исходном растворе не было. Поэтому прежде всего необходимо установить, в виде какого соединения экстрагируется металл и какова его растворимость. Растворимость любого соединения зависит от многих факторов: природы вещества, температуры и давления. Обычно химически подобные вещества лучше растворяются друг в друге, чем в веществах другой структуры. При этом подобие не следует понимать слишком узко, так как часто уже достаточно присутствия в

молекулах одинаковых или сходных по поведению групп. Молекулы растворителя вступают с растворенными молекулами в энергетическое взаимодействие, в первую очередь типа электростатического, так как молекулы большинства растворителей обладают электрическими дипольными моментами.

Одним из условий проведения экстракции является нейтрализация заряда. Заряженные соединения не могут переходить в органический растворитель. Присутствующие в растворе ионы металла необходимо перевести в незаряженный комплекс либо в ионный ассоциат с подходящим ионом противоположного заряда. Величина заряда иона играет существенную роль при экстракции ионных ассоциатов. В этом случае лучше всего извлекаются в органическую фазу однозарядные ионы, хуже - двух- и особенно трехзарядные. Кроме того, экстрагирующееся соединение должно быть гидрофобным и не содержать гидрофильных групп, например гидроксильных или карбоксильных.

9.3 Жидкостная экстракция

Жидкостная экстракция – процесс с участием двух взаимно нерастворимых (ограниченно растворимых) жидкостей, между которыми распределяется экстрагируемое вещество. В результате взаимодействия разделяемой смеси с экстрагентом в виде отдельных жидких фаз получают два продукта: рафинат и экстракт. Рафинат представляет собой продукт, полученный из разделяемой смеси, из которой в основном удалено экстрагируемое вещество. Экстракт представляет собой экстрагент, который в результате проведения процесса обогащен экстрагируемым веществом. Достоинствами экстракции по сравнению с такими способами разделения как ректификация и выпаривание является низкая температура проведения процесса, низкие затраты тепловой энергии, а также возможность подбора высокоселективных экстрагентов, обеспечивающих глубокое извлечение целевого компонента. Однако необходимость организации регенерации

экстрагента усложняет аппаратурно-технологическое оформление процесса. Жидкостная экстракция конкурирует с ректификацией при тонком разделении смесей близкикопящих жидкостей, а также азеотропных смесей. Применение экстракции позволяет вести процессы разделение термочувствительных сред при низких температурах без использования вакуумной техники. Экстракцию применяют для разделения технологических сред на компоненты – целевые продукты (полупродукты), а также для очистки технологических продуктов от вредных примесей, для очистки стоков от вредных примесей и извлечения из них ценных компонентов.

Процессы жидкостной экстракции применяются в химической, нефтехимической, фармацевтической, гидрометаллургической и других отраслях промышленности. Используются при получении редких и рассеянных элементов с целью извлечения ценных или токсичных веществ из растворов, в том числе и из сточных вод предприятий, а также для получения.

9.4. Методы жидкостной экстракции

Экстракцию неорганических веществ из растворов (как правило, из растворов водных) используют один экстрагент. При разделении смесей взаимно растворимых органических веществ в зависимости от конкретных условий применяют либо один, либо два несмешивающихся экстрагента. Экстракцию с применением двух экстрагентов называют фракционной.

Одноступенчатая экстракция

На рисунке 3 представлена схема, поясняющая процесс одноступенчатой экстракции. Одноступенчатая экстракция может проводиться в периодическом и непрерывном режимах. При этом, как правило, в смесителе-экстракторе 1 осуществляется эмульгирование экстрагента и разделяемой смеси и их взаимодействие. Затем эмульсия направляется в отстойник 2, где она разделяется на экстракт и рафинат.

Применима одноступенчатая экстракция при высокой разделяемости исходной смеси.

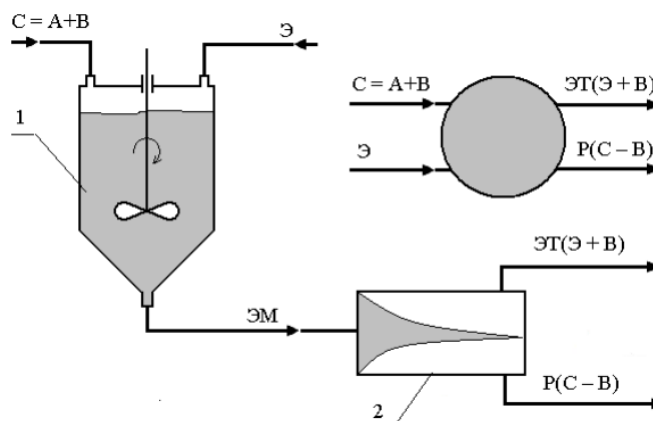


Рис.3 – Схема процесса одноступенчатой экстракции

1 – смеситель-экстрактор; 2 – отстойник. Обозначение потоков:
 C – исходная смесь; A и B – компоненты смеси; $\mathcal{E}$ – экстрагент; $\mathcal{E}T$ – экстракт; P – рафинат.

Многоступенчатая перекрестно-точная экстракция

Многоступенчатую перекрестно-точную экстракцию применяют для получения рафината высокой чистоты при возможности применения дешевого экстрагента, не требующего регенерации, при незначительной ценности извлекаемого компонента. Осуществляют многоступенчатую перекрестно-точную экстракцию в группе последовательно соединенных по разделяемой смеси смесителей-отстойников, как показано на рисунке 4.

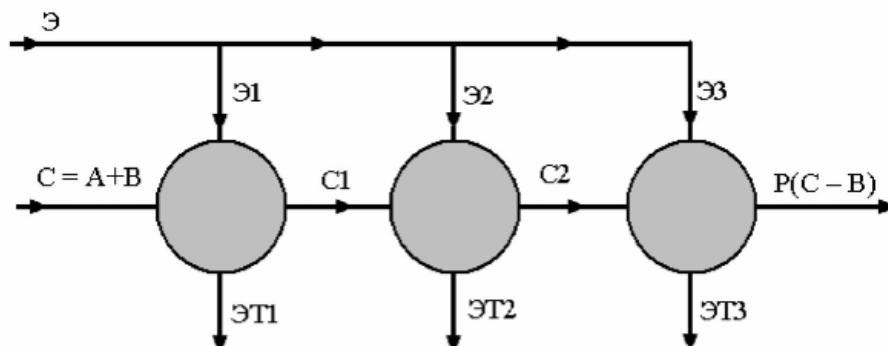


Рис. 4 – Схема перекрестно-точной экстракции Обозначение потоков: C – исходная смесь; A и B – компоненты смеси; $\mathcal{E}$ – экстрагент; $\mathcal{E}T$ – экстракт; P – рафинат.

Многоступенчатая противоточная экстракция

Многоступенчатая противоточная экстракция применяется при необходимости глубокого извлечения распределяемого компонента из разделяемой смеси. Позволяет по сравнению с другими схемами снизить расход экстрагента, получить более насыщенный экстракт. Осуществляют многоступенчатую противоточную экстракцию в каскаде смесителей-отстойников, как показано на рисунке 5, либо в противоточных колоннах экстракторов [47].

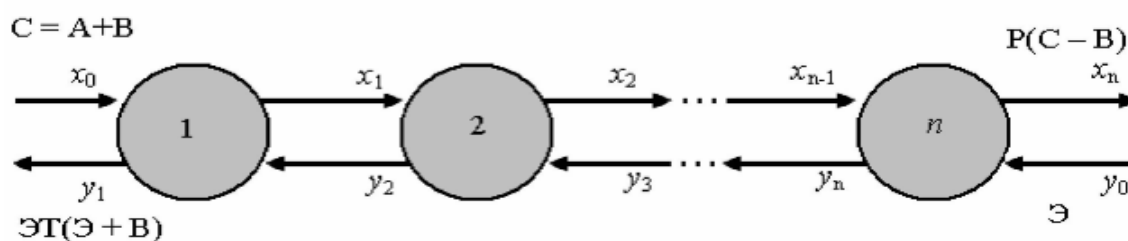


Рис. 5 – Схема многоступенчатой противоточной экстракции. Обозначение потоков: С – исходная смесь; А и В – компоненты смеси; Э – экстрагент; ЭТ – экстракт; Р – рафинат.

9.5 Гравитационный полый распылительный экстрактор

Гравитационный полый распылительный экстрактор (рисунок 6) по своему исполнению является колонным аппаратом и используется для работы в непрерывном режиме. Он имеет вертикальный цилиндрический корпус 1 с нижней и верхней отстойными зонами 2 и 3. Отстойные зоны представляют собой части корпуса поперечным сечением. В нижней части корпуса установлен распределитель легкой фазы 4, а в верхней – распределитель тяжелой фазы 5. При рассмотрении принципа действия экстрактора примем, что экстрагент и экстракт являются легкой фазой, а исходная смесь и рафинат – тяжелой фазой. Экстрагент подается в экстрактор через штуцер 6 и распыляется с помощью распределителя легкой фазы 4. Исходная смесь подается в аппарат через штуцер 7 и распыляется с помощью распределителя тяжелой фазы 5. Смешиваясь, экстрагент и

разделяемая смесь образуют эмульсию. При взаимодействии с разделяемой смесью экстрагент насыщается распределяемым компонентом. В отстойных зонах происходит разделение фаз. В результате из верхней отстойной зоны через штуцер 9 отводится в виде легкой фазы экстракт, а из нижней через штуцер 8 – в виде тяжелой фазы рафинат.

Полый распылительный экстрактор является самым простым из колонных экстракторов. В то же время он является наименее эффективным из них. Вследствие его конструктивных особенностей данный экстрактор пригоден для работы с загрязненными жидкостями.

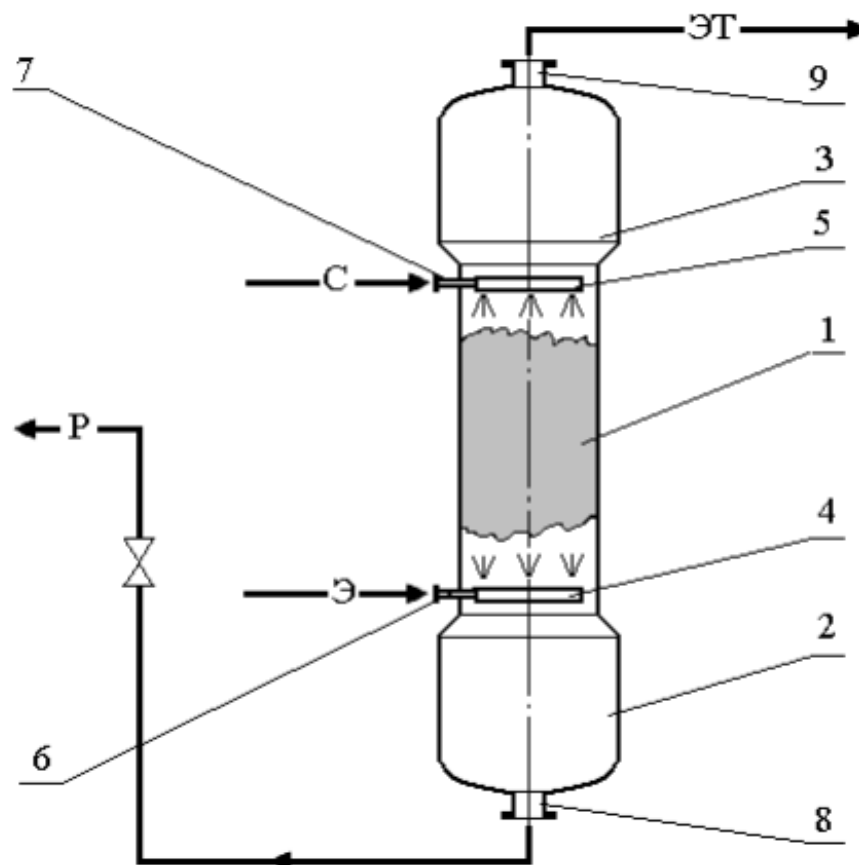


Рис. 6 – Гравитационный полный распылительный экстрактор 1 – корпус; 2 и 3 – отстойные зоны; 4 и 5 – распределители легкой и тяжелой фаз. Штуцера: 6 – для подвода легкой фазы; 7 – для подвода тяжелой фазы; 8 – для отвода тяжелой фазы; 9 – для отвода легкой фазы. Потoki: С – исходная смесь; Э – экстрагент; ЭТ – экстракт; Р – рафинат.

9.6 Экстракция и растворение в системе твердое тело-жидкость

Экстракция в системе твердое тело-жидкость (экстрагирование, выщелачивание) – процесс извлечения целевого компонента (нескольких компонентов) из твердого тела, представляющего собой смесь веществ. Извлекаемый компонент при этом может содержаться в порах перерабатываемого материала как в твердом, так и в жидком виде. Извлекаемый твердый компонент сначала растворяется в растворителе, проникающем в поры материала. Затем компонент (его раствор) диффундирует к наружной поверхности этого материала. После этого компонент раствора диффундирует от поверхности материала в основную массу жидкости. Извлекаемый жидкий компонент диффундирует из пор в основную массу жидкости. Во всех случаях скелет перерабатываемого твердого тела остается в неизменном виде, выполняя роль инертного носителя экстрагируемых веществ. В основном твердофазную экстракцию (экстрагирование) осуществляют, применяя в качестве экстрагента воду или водный раствор. Продукты взаимодействия (суспензии), получаемые при экстрагировании, обычно называют пульпами. Пульпа представляет собой смесь твердой и жидкой фаз. При проточке фаз на входе в экстрактор пульпа представляет смесь растворителя и исходного твердого материала, на выходе – смесь раствора (щелока) и пустой породы (инерта). Твердый остаток, выделенный из пульпы, обычно называют хвостами. Экстрагирование в основном применяется как первая стадия переработки минерального сырья, а также как стадия извлечения целевых компонентов из растительного и животного сырья. При растворении твердых веществ происходит переход их в жидкость с поверхности твердых частиц, инертный носитель при этом отсутствует. При экстрагировании существует как внутреннее, так и внешнее диффузионное сопротивление, при растворении –

только внешнее. Поэтому растворение протекает гораздо быстрее, чем экстрагирование.

В большинстве случаев растворимость твердых веществ ограничена. При концентрации насыщения между растворами и твердым телом устанавливается равновесие. Концентрация насыщения оказывает большое влияние на скорость растворения. Теоретически концентрацию насыщения можно определить из условия равенства химических потенциалов вещества в растворе и в твердом теле. Однако более точные сведения по растворимости веществ в зависимости от их природы, природы растворителя и температуры получают экспериментально и приводят в справочной литературе. Кинетику процесса растворения описывают на основании положений, изложенных А. Н. Щукаревым в конце 19-го века. Одно из этих положений описывается уравнением:

$$q = \frac{dM}{d\tau} = \beta_c \cdot F \cdot (c^* - c).$$

где q – поток растворяющегося вещества, кг/с;

M – масса растворяющегося вещества, кг;

τ – время, с;

β_c – коэффициент массоотдачи;

F – поверхность растворения, м²;

c и c^* – действующая концентрация растворяющегося вещества в растворе и концентрация его насыщения соответственно.

При растворении частиц размер их и, соответственно, поверхность меняются (уменьшаются). Примем, что форма частиц при их растворении не меняется.

При условии постоянства движущей силы массоотдачи в жидкой фазе, время полного растворения частицы τ вычисляется по формулам:

$$\tau = \frac{d_0 \rho_m}{a(c^* - c)\beta_c};$$

$$a = \frac{a_F}{3a_V},$$

где d_0 – начальный размер частицы;

ρ_m – плотность частицы;

a_F и a_V – коэффициенты, зависящие от природы и формы частиц.

Для расчетов реальных аппаратов-растворителей формулу сложно применить, т.к. действующая концентрация с меняется либо во времени (растворители периодического действия), либо по пути движения частицы, т.е. по длине аппарата (растворители непрерывного действия). Для определения коэффициента массоотдачи β с используют критериальные уравнения, учитывающие в совокупности факторов и гидродинамическую обстановку в аппарате (естественная конвекция, обтекание частиц потоком, псевдоожижение, при перемешивании механическими мешалками и т.д.).

Экстрагирование жидкого вещества из твердого тела. При экстрагировании жидкого вещества из твердого тела целевой компонент содержится в жидком виде как в растворе-экстрагенте, так и в порах раствора твердого тела. Жидкость в порах из-за их малого размера практически неподвижна. Поэтому ход и скорость процесса экстрагирования лимитируется молекулярной диффузией как экстрагируемого вещества в растворе, так и экстрагента в порах твердого материала. Структура пор твердых тел, подвергаемых экстракции, разнообразна. По структуре пор их делят на изотропные и анизотропные. Анизотропные тела могут иметь регулярную структуру (например, материалы растительного происхождения) и нерегулярную. При непрерывной экстракции поток нерастворимого вещества, из пор которого извлекается целевой компонент, называют нижним. Потоком раствора экстрагируемого вещества называют верхним. Описание кинетики процесса сложно и в достаточной мере разработано лишь для экстракции из изотропного твердого материала. Обычно скорость процесса определяют путем лабораторных либо опытно-промышленных испытаний.

9.7 Экстрагирование твердого вещества из твердого тела

При экстрагировании твердого вещества область, к которой оно заключено в твердом теле постоянно уменьшает объем (рисунок 7).

Освобожденные от экстрагируемого вещества поры при этом заполняются жидкостью. Кинетика такого процесса, как правило, определяется скоростью молекулярной диффузии жидких компонентов в порах. Строгих аналитических решений данной задачи не существует. Поэтому, подобно экстрагированию жидкости из твердого тела, скорость процесса, время протекания экстрагирования и в рассматриваемом случае определяют экспериментально.

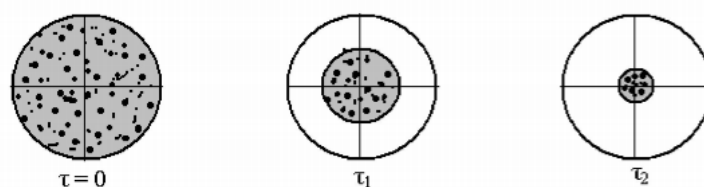


Рис. 7 – Изменения состава твердого тела в процессе экстрагирования

Экстрагирование связано с диффузией, растворением, а для биологических объектов — и с диализом. Экстрагирование из жидкостей основано на законе распределения, согласно которому:

$$m_n = m_0 \left(\frac{KV_A}{KV_A + V_B} \right)^n,$$

где: m_0 — количество извлекаемого вещества, содержащегося в объеме растворителя V_A до экстракции; m_n — количество этого вещества, оставшееся в том же объеме после n -кратной экстракции; V_B — объем растворителя (экстрагента), которым каждый раз производится экстракция; K — коэффициент распределения извлекаемого вещества между двумя растворителями. Экстрагент должен не смешиваться с растворителем, хорошо растворять извлекаемые и плохо растворять сопутствующие вещества, иметь малую вязкость и хорошо диффундировать. Желательно, чтобы экстрагент препятствовал развитию микрофлоры и не был вреден для организма. Наиболее распространенные экстрагенты: вода, спирт, эфир,

глицерин, масла, хлороформ и др. Иногда экстрагирование проводят несколькими растворителями последовательно или в смеси.

Для быстрого и полного экстрагирования увеличивают поверхность соприкосновения фаз, измельчая и перемешивая материал; создают возможно большую разность концентраций, увеличивая количество экстрагента, часто меняя его или используя принцип противотока, повышают температуру, увеличивают время экстрагирования, добавляют электролиты. Извлечение вещества данным: объемом экстрагента будет более полным, если этот объем разделить на ряд порций и экстрагирование производить многократно, а не однократно всем объемом экстрагента. Экстрагирование обычно проводят в делительной воронке или в экстракционных аппаратах.

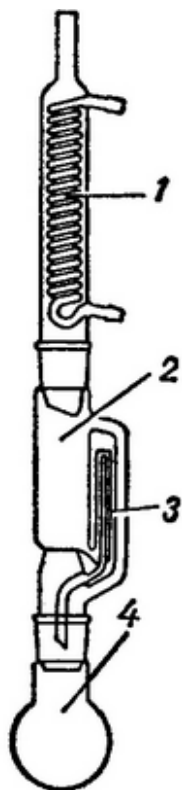


Рис. 8

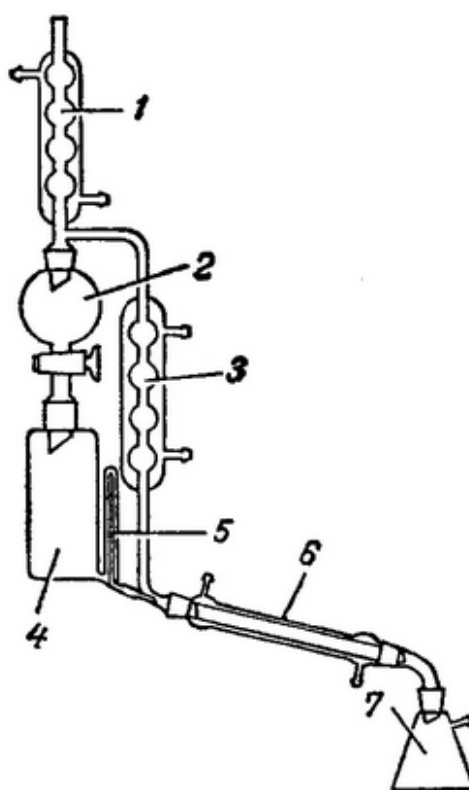


Рис. 9

На **рис. 8** изображен аппарат Сокслета для экстракции твердых веществ (1 — холодильник; 2 — цилиндрическая часть прибора; 3 — сифон; 4 — колба для растворителя).

На **рис. 9** — аппарат для автоматической экстракции жидкости (1 — холодильник; 2 — делительная воронка; 3 и 6 — подогреватели; 4 — экстракционная камера; 5 — сифон; 7 — колба для сбора экстракта).

На рисунке 8 и 9 экстрагирование производят, встряхивая экстрагент с раствором или твердым материалом (периодическая экстракция) или постоянно пропуская экстрагент через них (непрерывная экстракция). Раствор, содержащий извлеченное вещество (экстракт), отделяют от остатка фильтрованием, центрифугированием или сливанием после отстаивания (декантацией). Экстрагирование широко используют в биологии, медицине, фармации, промышленности для выделения и разделения белков, жиров, витаминов, гормонов, антибиотиков, изотопов, и производстве синтетического каучука, капролактама, для очистки сточных вод, в производстве галеновых препаратов, настоек. Широко применяют пищевые (мясной, ягодные, солодовые), дубильные, красильные, лекарственные и другие экстракты.

Библиографический список

1. Горленко М.В. Курс низших растений. - М.: Высшая школа, 1981. - 520 с.
2. Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С., Современная ботаника. - М.: Мир, 1990. – 348 с.
3. Тхан Тайк Физико-химические свойства и антиокислительная активность каротиноидов и хлорофиллов из морских водорослей.– М.: Российский химико-технологический университет имени Д. И. Менделеева. – 2017.- 25 с.
4. Баринова С.С. Роль диатомовых водорослей в оценке влияния климата на водные сообщества. Вопросы современной альгологии.- М.: Материалы XIV Международной научной конференции диатомологов. -2015.- №3.- 7с.
5. Рекша В.Э. Антиоксиданты и свободные радикалы. Декада экологии: материалы 9 Международного конкурса. - Омск: Изд. Омского государственного технического университета. -2017.- С. 126-129.
6. Енина О.В., Совершаева С.Л., Макарова С.Ф. Физиологические аспекты антиэкотоксических эффектов препаратов на основе морских водорослей. – М.: Экология человека.- 2007.- №10. С. 3-9.
7. Zhang Z., Wang X., Liu X., Hou Y., Zhang Q. Extraction of polysaccharides from five algae and their potential antioxidant activity in vitro.- Polym, 2010. - vol. 82 P. 118-121.
8. Масюк Н. П. Морфология, систематика, экология, географическое распространение рода *Dunaliella* Teod. - Киев: Наук. думка, 1973. - 244 с.
9. Benemann J. R. Algal biomass Microb. - Biomass London.- 1979. - P. 177-203.
10. Горюнова С. В. Водоросли - продуценты токсических веществ. - М.: Наука, 1974. - 256 с.

Учебное издание

Осовская Ираида Ивановна
Приходько Анастасия Александровна

**ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ
В БИОТЕХНОЛОГИИ И БИОИНЖИНИРИНГ**

**МОРСКИЕ ВОДОРОСЛИ.
ПРИМЕНЕНИЕ В БИОТЕХНОЛОГИИ.**

Санкт-Петербург

2020