

О СЕЗОННЫХ КОЛЕБАНИЯХ СОДЕРЖАНИЯ ИОДА И ХЛОРА В ЛАМИНАРИЯХ МУРМАНА

А. В. Трофимов

Различное содержание иода в водорослях в зависимости от сезона года имеет большое практическое значение.

Для промысловых водорослей нашего Севера мы почти не имеем надежных данных по этому вопросу; в связи с этим при обследовании водорослей Белого моря и Мурмана в 1931 г.¹ Государственным океанографическим институтом решено было провести в течение целого года серии регулярных периодических анализов водорослей на иод в нескольких постоянных пунктах побережья.

Однако, выполнить удалось лишь небольшую часть намеченной работы. В течение 1931-1932 гг. был собран материал по двум видам ламинарий — главным образом по *Laminaria saccharina* — в районе Мурманской биологической станции (с. Полярное), каковой и был analyzed весной 1933 г. Пробы водорослей собирались в разные сроки, по возможности в одном и том же месте, именно у входа в Полярную гавань против Чижевского Маяка. В каждый срок со дна выдергивалось обычно по 3 экземпляра водоросли, которые затем высушивались и в таком виде пересылались для анализа. К сожалению материал собирался разными лицами и часть его была утрачена при пересылке. Поэтому приводимые данные страдают весьма ощутительной неполнотой — особенно в отношении *Laminaria digitata*.

Методика

В собранных образцах водорослей, кроме валового иода был определен растворимый иодидный иод, а также хлориды и зола. Иод определялся потенциометрически: валовой иод после озоления, иодидный — непосредственно в прокипяченных (5 минут) навесках размолотых водорослей. Хлориды определялись титрованием серебром (0,1 норм. AgNO_3) в экстрактах золы, приготовленных для определения общего иода. На правильность определения хлоридов способ сжигания водорослей сказывается весьма мало. Так, количество хлора, найденное в „иодной“ золе — после сжигания по Фелленбергу с прибавкой

¹ По договору Государственного океанографического института с Вохимфармом

поташа и избытка извести оказывается таким же, как и в золе, полученной обычным озолением навески водоросли на огне без особых предосторожностей. Таким образом, хлор при таком „простом“ озолении практически не теряется, тогда как иода теряется в этом случае в среднем около 25%, причем в отдельных случаях потери иода могут доходить до 50%.

Результаты соответственных анализов приводятся в табл. 1. В ней, как и везде в дальнейшем, под хлором подразумевается хлорный эквивалент всех галоидов, т. е. результат титрования всех галоидов серебром, выраженный в весовом количестве хлора.

Так как в ламинариях количество хлора (эквивалентного) в 50—200 раз больше иода, то приводимые величины содержания галоидов (хлор) лишь немного—на 0,5-2% больше, чем содержание „чистого“ хлора в водорослях.

Таблица 1

Table 1

Влияние способа сожжения водорослей на содержание иода и хлора в золе¹
Influence of method of consuming of algae upon iodine and chlorine content in ashes¹

Объект анализа Object of analyse	Дата сбора Date of sampling	Хлор. Chlorine		Иод. Iodine		
		a	b	a	b	$\frac{a}{b}$ %
<i>Laminaria saccharina</i>						
Лист. Blade	7/II 1932	161,0	160,5	2,70	1,80	67,0
Стебель. Stem	„	181,5	179,5	4,25	3,85	90,5
Стебель. Stem	„	—	—	3,82	2,05	53,5
<i>L. digitata</i>						
Стебель. Stem	1933	102	101	4,82	3,50	72,5
„ „ „	7/II 1932	128,5	126	6,65	4,05	60,5
Лист. Blade	10/III 1932	113	117	6,85	5,65	82,0
„ „ „	1933	106,5	111,5	8,35	6,90	82,0
Стебель. Stem	„	116	113	7,30	5,95	81,5

На приведенных данных можно также проверить, насколько правильно положение Фреундлера (2) о том, что при озолении водоросли в муфельной печи количество остающегося в золе „определимого“ иода равно минеральному (иодидному) иоду, бывшему в водоросли. Ниже приводим параллельно с количеством иода, в золе (графа „b“ в табл. 1), также количество минерального иода, определенного потенциметрически.

Иод в золе % Iodine in ashes %	1,80	3,85	2,05	3,5	4,05	5,65	6,9	5,95
Иод иодиодов % Iodine of iodides %	2,2	3,15	2,8	3,5	4,9	6,55	7,6	6,8

¹ Хлор и иод выражены в мг на 1 г сухого веса водоросли.

¹ Chlorine and iodine are expressed in mg. per 1 g. of dry weight of algae.

a. Озоление по Фелленбергу (для валового иода).

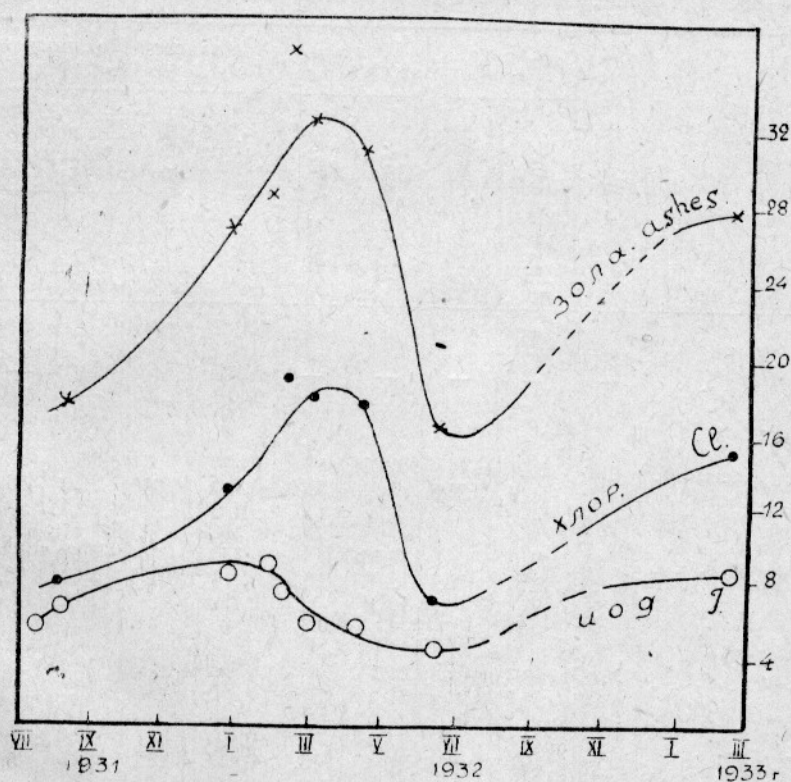
a. Ashing made by Fellenberg's method (for determining total iodine).

b. Озоление обычное (для определения золы).

b. Ashing made usually (for determining the amount of ashes).

Как видим, иодидного иода в водорослях содержится почти всегда больше того количества иода, которое остается в золе после „обычного“ сжигания водоросли. В этом также лишний довод против способа огневого сжигания водорослей для добычи иода, так как, очевидно, что посредством обработки водорослевого материала горячей водой может быть получено из него значительно больше иода, чем из золы сжженных водорослей. Таков практический вывод из этого ряда цифр.

Для целей же определения минерального иода (2) способ обычного озоления оказывается, как и нужно было ожидать, очень грубым, средняя ошибка его около 15%.



Фиг. 1. Сезонные колебания иода, хлора и золы в *Laminaria saccharina*.

Fig. 1. The seasonal variations of iodine, chlorine and ashes in *Laminaria saccharina*.

Подробности нашей методики определения иода валового и минерального описаны в предыдущих работах Бруевича, автора и Гартмана (8).

Весь собранный материал анализировался в большинстве проб таким образом, что иод и прочее определялось в отдельных экземплярах водоросли после размалывания их на мельнице. Таким образом выявились индивидуальные колебания содержания иода в отдельных растениях. Однако, для получения интересующих нас данных о среднем содержании иода в водорослях определенного сезона, отдельные случайные особи не представляют интереса и главной характеристикой сезона служит среднее из отдельных анализов.

Результаты

В табл. 2 приведены результаты анализов *L. saccharina*, собранной в девять сроков между июлем 1931 г. и февралем 1933 г. Средние по отдельным срокам выводились, исходя из веса образца и содержания иода в нем.

Сезонный ход всех 3-х ингредиентов—иода, хлора и золы в *L. saccharina* представлен также наглядно на рис. 1.

Таблица 2

Table 2

Содержание иода, хлора и золы в *L. saccharina* в различные сезоны¹

Content of iodine, chlorine and ashes in *L. saccharina* in different seasons¹

Дата взятия образца Date of sampling	Вес в г. Weight, g.	Зола Ashes		Хлор Chlorine		Иод валовой Total iodine		Иод иодид. Iodine iodide		Иода в золе % Total iodine in ashes (in percentage)			
		Индив. Indiv.	Средн. Average	Индив. Indiv.	Средн. Average	Индив. Indiv.	Средн. Average	% от валового Percent of total					
								Индив. Indiv.	Средн. Average				
1931													
6—22/VII	—	—	—	—	—	0,430 0,170 0,190	} 0,260	90,0	—	1,28			
7/VIII	190 90 27	20,1 24,4 —	} 21,6	5,96 7,04 5,06	} 6,20	0,300 0,330 0,355		} 0,315	86,0 86,0 88,5	} 86,5	1,49 1,35		
26/XII	85 23 57	34,2 37,5 30,8		9,73 12,7 10,9		10,5			0,370 0,515 0,450		0,412	88,0 88,0 88,5	88,0
1932													
25, I	48 76	33,3 36,9	} 35,5	12,1 10,0	} 10,8	0,525 0,375	} 0,350	79,0 69,0	} 73,0	1,57 1,02			
7/II	20 20 24	45,6 44,0 45,5		15,0 15,4 15,8		15,45		0,405 0,407 0,295		0,365	92,0 84,0 79,5	85,0	0,89 0,93 0,65
26/III	20 19	37,5 43,5		14,0 15,15		14,6		0,265 0,295		0,280	65,0 86,0	75,0	0,71 0,68
7/IV	225	39,0	39,0	14,3	14,3	0,270	0,270	83,0	83,0	0,69			
Июнь June	— —	— 20	—	— 5,52	— 5,5	0,245 0,205	} 0,225	100 91	} 95	—			
1933													
Февраль February	100	—	34,6	—	12,3	—	0,420	—	72	1,21			

Приведенные данные страдают досадной неполнотой — они характеризуют состав водорослей, главным образом, лишь в летний и зим

¹ Хлор, иод и зола — в процентах от сухого веса.
¹ Chlorine, iodine and ashes in percents of dry weight.

ний периоды и отчасти весной; осенние пробы были утрачены. Поэтому более детальная картина изменения состава водорослей в отдельные месяцы из наших данных не вырисовывается. Но основные сезонные колебания ясно наблюдаются как в отношении содержания иода в растениях, так и в отношении золы и хлора. Все эти три элемента имеют вполне аналогичный сезонный ход с максимумом, приходящимся на зиму (январь-февраль) и минимумом на лето (июнь-июль).

Анализы образцов *L. digitata*, собранных летом и зимой 1931-1932 и 1932-1933 гг., дали совершенно аналогичную картину сезонных изменений. Для этого вида еще гораздо резче наблюдается обогащение иодом в зимнее время — до 0,8% с лишком от сухого веса, тогда как среднее летнее содержание иода не превосходит 0,25%.

Результаты анализов (осредненные) по *L. digitata* приводятся в табл. 3.

Таблица 3

Table 3

Содержание элементов золы в *L. digitata* в различные сезоны (все в процентах от сухого веса).

Content of elements of ashes in *L. digitata* in different seasons (the whole in percents to dry weight).

Дата взятия образца	Число экз. в пробе	Общий вес сухой пробы в г	Зола		Иод		Иод иодид в % от валового	Процент иода в золе
			Хлор	Хлор	валовой	иодидный		
Date of sampling	Number of specimens in the sample	Total dry weight of sample	Ashes	Chlorine	total	iodide	Iodine iodide in percents of total	Percent of iodine in ashes
7/VII—1932 . .	3	250	28,5	8,20	0,245	0,225	92,0	0,86
7/II—1932 . . .	—	100	38,4	12,15	0,835	0,750	90,0	2,17
10/III—1932 . .	4	260	36,7	10,65	0,650	0,600	92,0	1,79
28/VI—1933 . .	2	200	—	8,50	0,220	—	—	—
Февраль 1933 .	3	200	38,3	11,0	0,800	0,735	92,0	2,08

Интересно отметить, что относительное содержание минерального иодидного иода — в процентах от валового для высушенных образцов оказывается почти совершенно одинаковым для всех сезонов. Для *L. digitata* оно колеблется всего лишь в пределах 2% — от 90 до 92% от общего иода; для *L. saccharina* вариации средних, правда, значительно — от 73 до 95%. Этот факт говорит за то, что добыча иода из водорослей путем экстракции их возможна из материала, собранного в любое время года с равным успехом, причем выход иода из зимнего сбора особенно для *L. digitata* должен быть значительно выше¹.

¹ Это, конечно, не значит, что при рациональном всестороннем использовании водорослей выгоднее всего собирать их зимой, так как другие ценные составные части водорослей (ламинарин, альгин, маннит) могут иметь иной сезонный ход и момент наиболее выгодной эксплуатации. Этот вопрос должен определяться наивысшей ценностью суммарных полученных из водорослей продуктов. О сезонных колебаниях углеводов в ламинариях Мурманского побережья сведения имеются в работе А. Кизеля и Т. Вобликовой (1).

Литература

Факт максимальной концентрации иода в ламинариях в зимние месяцы — к началу „гидрологической весны“ — повидимому является специфической особенностью растений крайнего севера с его исключительными особенностями, из которых наиболее существенны две: 1) наличие двухмесячной полярной ночи; 2) позднее таяние снега и соответственно позднее опреснение прибрежных вод. Для более южных широт имеющиеся литературные сведения говорят об ином ходе сезонных изменений содержания иода. Так, в Японии для вида *Ecklonia* наблюдалось (1) непрерывное возрастание процента иода от зимы к лету: в декабре — 0,155, в январе — 0,178, в мае — 0,202 и в июне — 0,348%.

Для берегов Франции Фреундлер (2) наблюдал аналогичный рост „определимого“ (минерального) иода от зимы к лету в *Laminaria flexicaulis*. Он приводит такие цифры:

	Февраль February	Март Marth	Апрель April	Август August
% от сухого веса % of dry weight	0,44	0,59	0,56	0,6—0,7

С августа по сентябрь колебание процентного содержания иода очень невелико. В другой работе тот же автор (3) определяет содержание иода в ламинариях зимой в 0,55%, весной в 0,7% и летом в 1,0%, причем он находит полный параллелизм между содержанием иода в ламинаринах в растениях и солнечной инсоляцией.

Как видим, процесс аккумуляции иода, наблюдаемый на Мурмане диаметрально противоположен по срокам этим литературным данным. В чем причины такого крупного расхождения?

Повидимому, в особенностях климата нашего Севера. Эти особенности прежде всего влияют на гидрологический режим прибрежных вод в заливах, в частности на время максимального опреснения. Гидрологические наблюдения над режимом вод в Полярной Гавани (2 км от места взятия проб) показывают, что заметное опреснение поверхности воды наблюдается лишь в мае, июне и июле, причем в июле (время максимального таяния снега) оно наибольшее. Соленость поверхности воды, как показывают имеющиеся у нас материалы, летом резко снижается. Резкие колебания солености наблюдаются, правда, лишь в самом верхнем слое — не глубже 5 м, но, во всяком случае, во время отливов летом водоросли омываются целиком этими опресненными водами (10).

А так как иод, вернее, иодидная форма иода в растениях, находится в равновесии с иодидами в окружающей среде, то очевидно, что понижение солености (а следовательно и уменьшение концентрации иода в морской воде должно вызвать уменьшение количества иодидов в растении. С точки зрения физического равновесия между содержимым клетки и омывающей ее средой понятно, что именно летом в июне-июле в водорослях района с. Полярного содержится минимум иода.

В более открытых и незащищенных местах побережья влияние опреснения, конечно, должно быть меньше и сезонный ход может быть выражен не так ярко.

Опреснение береговых вод в более южных широтах, поскольку оно определяется таянием снега, должно происходить гораздо ран-

ше — вследствие более раннего наступления „земной“ весны. Поэтому и минимум содержания иода и золы должен сдвигаться в сторону ранней весны и, соответственно, максимум зольности — в сторону лета (или вообще наиболее сухого сезона).

Кроме этих особенностей в режиме прибрежных вод Кольского залива, изменяющих условия физико-химического равновесия между клетками растения и средой, — ход отдельных элементов в растениях разных широт должен быть различным потому, что одинаковые фазы развития наступают в разных условиях климата одновременно. Так, например, для ламинарий на Мурмане период обильного спороношения наступает в июле-августе, тогда как во Франции (5, 6) спороношение наблюдается в апреле. Наличие полярной ночи на Мурмане в течение декабря-января должно вызвать сдвиг фаз в развитии водорослей, а соответственно и сдвиг в сезонном ходе отдельных элементов в растениях.

Изучение биологии водорослей Мурмана, произведенное М. С. Киреевой и Т. Ф. Щаповой (7) показало, что начало заметного роста у ламинарий приходится на февраль и темпы роста достигают своего максимума в марте — апреле, когда инсоляция достаточно велика, а прозрачность воды весьма высока.

Вполне понятно поэтому, если как раз с этого времени — по мере накопления в растениях органических продуктов фотосинтеза — частичное значение зольных элементов, а, следовательно, и процент золы хлора и иода в водорослях начинает уменьшаться, несмотря на то, что береговой сток еще очень невелик и вода сохраняет почти полную зимнюю соленость (см. фиг. 1).

Поверхностное опреснение талыми водами, начинающееся в мае, еще более уменьшает долю растворимых зольных элементов в растениях.

Зола ламинарий в большей своей части (около 80% ее) растворима в воде. Главную долю (90—95%) растворимой золы составляют хлориды калия и натрия и поташ (от 5 до 10%).

Прямая зависимость между содержанием растворимой золы в водорослях и соленостью воды отмечалась во Франции Larique (4, 5). Он наблюдал там обратную связь между содержанием золы и хлоридов — с одной стороны, и содержанием гидролизуемых углеводов — с другой. Им наблюдался минимум растворимой золы и хлора — в феврале и в июне. Минимумы золы совпадали с максимальным накоплением углеводов. Наибольшие количества золы и хлора наблюдались им во время спороношения водорослей — в апреле и в октябре.

В отношении золы и хлора видим опять некоторые расхождения с нашими данными; причины его вероятно, опять таки в климатических и биологических особенностях развития растений в высоких широтах и может быть недостаточная детализация наших данных.

Остается еще добавить несколько данных о распределении иода в растениях между листом и стеблем. Здесь же следует оговориться, что анализировались отдельно стебель и лист, высушенные целиком, поэтому нижеприводимые данные не могут быть переносимы без оговорок на содержание иода в пластинах и стеблях живых растений. При медленном высушивании водорослей (особенно *L. digitata*) возможна передвижка иодидов из стебля в лист и относительное обогащение листа иодом в процессе высушивания. Напомним к этому, что при анализе стеблей и листьев, отделенных в момент сбора для обоих видов — и *L. saccharina* и *L. digitata*, стебли оказывались, как правило, богаче иодом, чем листья, по крайней мере, в летних сборах в Белом море (8, 9).

Таблица 4

Table 4

Содержание золы, иода, и хлора в листьях и стеблях ламинарий (высушенных целиком) в разные сезоны (в процентах от сухого веса)

Content of ashes, iodine and chlorine in blades and stems of *Laminaria* (dried whole) in different seasons (in percents of dry weight).

Вид растения и дата сбора Species. Date of sampling	Зола Ashes		Х л о р Chlorine		Иод валовой Total iodine		Иод иодид в % от валового Iodine iodide in percents of total	
	Лист Blade	Сте- бель Stem	Лист Blade	Сте- бель Stem	Лист Blade	Сте- бель Stem	Лист Blade	Стебель Stem
<i>L. saccharina</i>								
26/XII—1931 г.	34,0	35,0	9,57	10,95	0,365	0,390	88,0	87,0
25/I—1932 г.	37,5	34,0	9,95	10,10	0,320	0,535	68,0	71,5
7/II—1932 г.	45,0	47,9	14,80	15,80	0,385	0,475	94,0	76,5
7/II—1932 г.	48,4	37,2	16,85	13,20	0,425	0,380	75,0	98,5
26/II—1932 г.	39,3	32,2	15,20	10,50	0,220	0,405	68,0	56,5
26/II—1932 г.	43,5	—	15,70	13,50	0,275	0,365	93,0	61,0
7/IV—1932 г.	38,5	40,3	14,20	14,45	0,255	0,380	83,5	51,0
Февраль 1933 г.	36,6	31,8	12,40	11,80	0,410	0,482	72,0	72,5
February 1933								
<i>L. digitata</i>								
7/II—1931 г.	38,6	38,9	12,0	12,85	0,875	0,655	98,0	73,5
10/III—1931 г.	36,6	37,0	11,25	10,00	0,685	0,535	96,5	76,0
Февраль 1933 г.	39,4	36,1	10,65	11,60	0,835	0,730	92,0	93,5
February 1933								

Цифры показывают, что в *L. saccharina* во все сезоны выдерживается относительное преобладание иода в стеблях, что вполне согласно с нашими наблюдениями над свежими растениями летом 1931 г. в Белом море. Анализ *L. digitata* дает противоположный результат — листья богаче стеблей иодом, может быть, в результате высушивания.

Процент минерального иода в среднем выше в листьях, чем в стеблях для обоих видов.

Москва, 1934.

ЛИТЕРАТУРА

1. V. Okuda & T. Eto. „Journ. College Agricult.“, Tokyo, 5, 1912—1916.
2. P. Freundler. „C. R.“, 173, 1921, p. 931; „C. R.“ 178, 1924, p. 515, 1925
3. P. Freundler, Menager & Laurent. „C. R.“, 173, p. 1116.
4. Larique. „C. R. Soc. Biol.“ 3. 1920, p. 1610.
5. Larique & Emerique. „C. R.“, Soc. Biol., 85, 192, p. 172 по Leroux (6).
6. L. Leroux „Revue Génér. Sciences pures et appliquées“, 37, 1926, p. 471.
7. Киреева М. С. и Шапова Т. Ф., Труды Госуд. океаногр. института, т. III, вып. 3, М., 1932.
8. Бруевич С. В., Трофимов А. В., Гартман А. Там же.
9. Трофимов А. В. Там же.
10. Бруевич С. В. и Чайкина И. Там же.
11. Кизель А. и Вобликова Т. „Бюллетень ГОИН'а“, вып. 3, М., 1932.

ON THE SEASONAL MODIFICATIONS OF IODINE and CHLORINE
CONTENT IN LAMINARIA OF THE KOLA FJORD

By Trofimov A. V.

SUMMARY

1. The contents of iodine, chlorine and ashes in *Laminaria* of the Kola-fjord — *Laminaria digitata* and *L. saccharina* is vary in different seasons of the year; the maximum of iodine in algae winter: January, February and the minimum — in June-July occurs.

2. The minimum of ashy elements in algae coincides with the strongest dilution of coastal waters (medium of algae); the maximum — with beginning of growth.

3. Yearly range of fluctuation of iodine-content is 0.24—0.43 in *L. saccharina* and up to 0.83% in *L. digitata*.

Moscow, 1934.
