

О МИНЕРАЛЬНОМ ИОДЕ В ЖИВЫХ ВОДОРΟΣЛЯХ

А. В. Трофимов

При изучении форм иода в бурых водорослях, главным образом, в иодоносных промысловых, собранных Беломорской экспедицией б. Государственного океанографического института в 1931 г., было установлено, что преобладающая часть всего иода водорослей — в среднем около 90% его — находилась в них в форме легкорастворимых иодидов (23).

Так как это обстоятельство имеет существенное значение для рациональной постановки технологического процесса добычи иода из морских водорослей (возможность извлечения иода без озоления), то практически интересным казалось дальнейшее выяснение некоторых вопросов, не затронутых прежними исследованиями. Само собой напрашивались следующие вопросы:

1. Сохраняется ли высокий процент минерального иода в водорослях в течение всего года, или же имеются сезонные колебания в содержании минерального иода, связанные с превращением его в иодоорганические соединения?

2. Каково содержание минерального иода в свежесобранных водорослях и как меняется количество его при хранении водорослевого материала без всякой консервации? Этот вопрос возникает в связи с тем, что при обработке материала экспедиции 1931 г. автору пришлось иметь дело только с консервированными (сухим или „мокрым“ способом) образцами. При технической переработке образцов на месте важно знать, каков процент иодидов в свежее извлеченном материале.

3. Этот второй вопрос естественно порождает третий — теоретически интересный — каково содержание иодидов в живом растении, в живой клетке?

Предметом настоящей работы являются лишь последние два вопроса, именно о нахождении в живых водорослях иодидного иода (отчасти также вопрос в выделении водорослями свободного иода) и о изменении процентного содержания иодидов при хранении.

В литературе о иоде в морских водорослях имеется уже не мало данных по изучению форм иода в живых растениях. Но далеко не все они, главным образом, по вине применявшейся методики, могут дать ответ на вопрос о том, какова концентрация иодидов в живой клетке водоросли.

Качественная микрохимическая реакция на иодиды с HNO_2 + крахмал (Молиш — 19) или с подкисленной перекисью водорода + крахмал (Килин — 14) была изучена под микроскопом на срезах очень большого числа видов. Килин, испытывавший этой реакцией большо-

количество представителей разных водорослей, нашел, что в изученных им видах зеленых (*Chlorophyceae*) и синезеленых (*Cyanophyceae*) иодиды не обнаруживаются. Точно также не обнаруживаются они во многих бурых (*Fucus vesiculosus*, *F. spiralis*, *Halydris siliquos* и др.) и красных (около 39 видов) водорослях. Резкую иодидную реакцию показывают *Laminariae*, *Desmarestia aculeata*, *Dictyosiphon* из бурых и *Trailliella*, *Bonnemaisenia*, *Plumaria* из красных водорослей. Заметную, но слабую реакцию на иод показали *Ascophyllum nodosum*, *Chorda*, *Chordarium* и *Desmarestia viridis*.

Отметим, что эта микрохимическая качественная реакция связана с грубым нарушением жизнеспособности клеток, так как испытание ведется со срезами, погруженными на 5—10 минут в окислительную и сильно кислую среду. Однако все-же, как видно из всего имеющегося материала, она дает правильное представление о распространении минерального иода в разных видах и в отдельных частях растения.

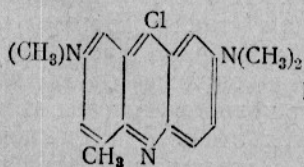
Другой описанный в литературе микрохимический метод с краской крезилблау¹ (*Brillantkresylblau*) гораздо более совершенен в отношении ненарушения жизненных функций живой клетки и плазмы. Он заключается в том, что если кусочки свежесобранной иодной водоросли выдержать в растворе крезилблау в морской воде, то в живых клетках, сильно адсорбирующих краску, образуются — при достаточном содержании в них иодидов — кристаллические друзы иодида красного цвета. Эту реакцию изучали Соважо, Шмен, Данжар, Килин, и Манжено.

Распознавание этим методом иодидов в клетке осложняется однако тем, что труднорастворимым соединением краски оказывается не только иодид, но повидимому и бромид ее; так Данжар указывает, что 1% -ный бромистый калий образует с крезилблау такие же красные друзы, как и с 1% -ным иодистым калием. Кроме того и другие соли способны высаливать кристаллические друзы краски. Поэтому некоторые авторы, как например Данжар (5), считают этот метод ненадежным критерием присутствия иодидов в клетках, так как красный кристаллический осадок с крезилблау могут дать различные вещества.

Однако Килин (14) показал, что красные кристаллы иодида краски отличаются от всех прочих кристаллических соединений ее тем, что при действии перекиси водорода они тотчас же окрашиваются в зеленый цвет и затем распадаются на зеленые хлопья. Таким образом, применяя этот метод с введенным им контролированием характера кристаллов перекисью водорода, Килин (14) показал присутствие иодидов в живых клетках видов: *Trailliella*, *Bonnemaissonia* (багрянки, наиболее богатые иодом среди всего водорослевого „царства“), в *Desmarestia aculeata*, *Dictyosiphon* и в *Laminaria digitata* и *L. saccharina*. В ламинариях иодиды обнаружались только лишь в 3—4 поверхностных слоях клеток.

В отношении чувствительности метода крезилблау мнения расходятся. По Шмэну (3), Данжару и Килину (14) кристаллы образуются при концентрации иодистого калия около 0,5—1% (при при-

¹ Kresylblau — хлорид оксаинового соединения, имеющий такую структурную формулу;



Иодид его плохо растворим в воде.

менении 1% раствора краски). Манжено (18) дает совсем иную границу чувствительности, именно 0,05%.

Таким образом, согласно этим работам, в вакуолях живых клеток упомянутых водорослей концентрация иодидов должна быть не ниже приведенных границ чувствительности, но сами эти границы, как видно, довольно неопределенны (0,05—1% KJ).

Количественные определения минерального иода в живых растениях строго говоря отсутствуют, так как применявшиеся методы количественного определения иодидов требовали предварительного умерщвления живых тканей, для того чтобы сделать возможным экстрагирование из них иодидов. Чтобы по возможности избежать изменений химического состава, для умерщвления тканей применяются способы и реактивы химически инертные.

Так, Килин (14) определял количество иодидного иода в свежих тканях двумя способами: 1) или свежие куски водорослей опускались в кипящую воду и затем из убитых, таким образом, тканей иодистые соли легко экстрагировались водой, или же 2) куски растений опускались в спирт (20%), который также как и кипящая вода, убивая клетку, уничтожал одностороннюю проницаемость живой плазмы и иодиды легко экстрагировались из тканей.

Оба эти метода дают очень сходные результаты. Килин приводит например такие результаты сравнения:

Экстракция с кипячением	0,45	0,51	0,60	0,14
Экстракция холодная 20% спиртом . .	0,44	0,48	0,57	0,14

Эти цифры отвечают процентам иодидного иода в свежей ткани багряной водоросли *Trailiellia intricata*.

Очевидно, что этот метод, несмотря на всю „деликатность“ способа умерщвления тканей имел дело все таки с мертвым материалом. Конечно, кипящая вода, а тем более холодный разбавленный спирт не могут быть причиной резких чисто химических изменений в клетке, но вызывая коагуляцию и другие физико-химические изменения плазмы, в частности изменение адсорбтивных свойств ее, эти реактивы нарушают как структурность распределения, так и среднюю величину концентрации иодидов, также как и всех других элементов клетки. Однако сколь велики эти нарушения, неизвестно и возможно, что для общих выводов и средних концентраций они и не очень существенны.

Килин в результате проведенного им изучения описанным способом форм иода в разных видах, различает три группы водорослей различающихся по форме аккумулированного в них иода.

1. Группа типа багрянки *Bonnemaissonia* (сюда входят еще *Falkenbergia* и *Trailiellia*). В водорослях этой группы, весьма богатых иодом, почти весь иод находится в виде иодидов. Меньшая часть иода (от 2 до 8% от общего количества его) находится в виде мало устойчивого иодоорганического соединения, отщепляющего свободный иод при подкислении. Эти две формы иода в живых растениях изолированы друг от друга: иодиды находятся в обычных „нормальных“ клетках тканей, тогда как иод — отщепляющее органическое соединение — содержится лишь в вакуолях особых мелких сильно преломляющих клеток (*Blasenzellen*), которые изучались многими авторами (Соважо, Шмэн, Данжар, Килин, Манжено). Соважо считал, что они содержат свободный иод. Однако Килин (также Шмэн) показал микрохимической реакцией с крезилблау, что свободного иода в вакуолях живых „*Blasenzellen*“ нет (чисто синия окраска от крезилблау), также как нет в них и заметных количеств иодидов (красные кристаллы не образуются). Свободный иод выделяется лишь при смещении содержания этих замечательных вакуолей с содержимым всей клетки

Отщепляющее иод вещество этой группы было экстрагировано Килиным и им изучены его общие свойства.

2. Группа типа Ламинариевых. Основная масса иода в видах этой группы находится в форме иодидов. К этой группе Килин относит кроме ламинарий ряд других бурых и красных водорослей: *Desmarestia*, *Dictiosiphon*, *Chordaria*, *Chorda*, *Ascophyllum*, *Fucus*, а из красных *Ptilota*, *Flumaria*.

3. Группа типа *Sphacellaria*. В ней иод находится практически весь в неиодидной, повидимому, органической форме, лишь частично растворимой в спиртовом (20%) экстракте. К этой группе относятся зеленые водоросли.

Килиным наиболее полно охвачен вопрос о форме иода в разных свежих водорослях, поэтому ограничимся сообщением его выводов¹.

Заметим тут же, что данные анализов форм иода в консервированных образцах водорослей Белого моря, полученные автором (23), прекрасно укладываются в эту схему Килина.

Спиртовые экстракты из свежих ламинарий, анализированных мною на иодидный иод (электротитрование), показали также, что от 90 до 100% общего иода в этих водорослях составляют иодиды.

Однако, все же, несмотря на обилие работ по изучению форм иода, наиболее достоверные из которых (20, 23) говорят о широком распространении иодистых солей в большинстве иодных водорослей, нам казалось не лишним произвести проверку этого вывода на живых тканях водорослей, применив попутно с уже испытанным методом определения иодидов с помощью крахмальной реакции в азотисто-кислой среде новый, еще не испытанный биохимиками для этих целей, потенциометрический метод.

Его преимущества в том, что определение иодидов этим методом может быть произведено количественно в живой клетке без внесения в нее каких либо реактивов и без нарушения ее жизненных функций.

Методика

Потенциометрический метод определения иодидов (ионов иода) основан на том, что серебряный электрод, опущенный в раствор, содержащий иодиды, приобретает потенциал, величина которого при прочих равных условиях определяется логарифмом концентрации (точнее активности) ионов иода в растворе. В предыдущих работах (23) автором уже приводились некоторые результаты применения этого метода и указывалось на возможность его применения к живым растениям.

Предварительные методологические испытания показали, что разные серебряные электроды, опущенные в один и тот же раствор иодида, показывают разные потенциалы. Приготовленные специально для целей получения надежного и устойчивого потенциала, иодированные

¹ В качестве литературного курьеза, относящегося к обсуждаемому вопросу, может быть не лишне привести оригинальное представление Фреундлера о трансформации форм иода в водорослях.

Фреундлер (10) в результате изучения минерального иода („определимого“ иода) в водорослях по сезонам, а также при их хранении в консервированном состоянии и при высушивании их пришел к такому заключению: „Ламинарии кроме „нормального“ иода, существующего в форме иодидов, связанных с цитоплазмой, содержат еще некоторое количество материи, которую мы называем „скрытым иодом“; этот скрытый иод не обладает уже свойствами нормального иода, но он способен при некоторых, выполнимых и искусственно, условиях превращаться в настоящий „нормальный“ иод. Для объяснения колебаний содержания „нормального“ иода в водорослях Фреундлер допускает фантастическую возможность того, что „скрытый“ иод есть изомер иода и высший изотоп олова с атомным весом 127 и атомным номером 50. В связи с этим предположением им изучалось нахождение олова в водорослях и фотохимические свойства иодистого олова (9).

серебряные электроды также не давали одинаковых потенциалов. Иодированные Ag—электроды готовились из платиновой проволоки посредством ее гальванического серебрения, затем электролитического покрытия слоем хлористого серебра и химического превращения этого слоя в иодистое серебро, погружением в децинормальный раствор иодистого калия. Иодированные электроды кроме того при опытах с живыми клетками не могли иметь преимуществ, так как при вложении их в ткань растений осажденный слой иодистого серебра легко стирался.

Разницы между потенциалами разных электродов (испытывались два электрода из серебряной проволоки и три из серебряной платиновой проволоки) в одном и том же растворе (0,01 нормальный иодистый калий и другие) достигали до 10—15 милливольт. Такая ошибка в определении потенциала дала бы ошибку в вычисленной по потенциалу концентрации иодид-ионов в 45—70%.

Однако, оказалось, что возможная ошибка определения может быть значительно уменьшена благодаря тому, что отклонения потенциалов, обязанные индивидуальности отдельных электродов, удерживаются последними при разных концентрациях иодидов в растворе.

Вот, например, какие потенциалы были измерены на 3-х электродах из серебряной проволоки в растворах иодистого калия четырех разных концентраций в морской воде (табл. 1).

Таблица 1

Table 1

Потенциалы Ag—электрода относительно насыщенного каломельного электрода (+) в милливольтгах

Ag—electrode potentials in their relations to saturate calomel electrode (+) in millivolts

Концентрация иода в мг/л Iodine concentration in mg. per 1 L.	1000	100	10	1	Исходная морская вода Initial sea-water
Электрод 1-й 1st electrode	-241	-182	-125	-72	—
Электрод 2-й 2nd electrode	-248	—	-133	-79	-47
Электрод 3-й 3rd electrode	-250	-191	-132	-78	—

Как видим, индивидуальность Ag—электрода сохраняется почти не измененной при вариациях концентрации иодидов в 1000 раз. За то же говорят и результаты потенциометрического титрования навески кипяченой водоросли одновременно двумя электродами (табл. 2).

Таблица 2

Table 2

Потенциалы двух Ag—электродов при электротитровании навески водорослей (по отношению к насыщенному каломельному)

Potentials of two Ag—electrodes at electrotitrating of weighed portion of algae (in relation to saturated calomel electrode)

Количество прибавленного 0,01 норм. AgNO ₃ Amount of added 0,01 n. AgNO ₃	0,0	0,1	1,5	1,8	1,9	2,0	2,1	2,3	2,5
Потенциал электрода 1—ε ₁ Potential of electrode 1—ε ₁	-165	-150	-131	-105	-90	-46	+5	+24	+32
Потенциал электрода 2—ε ₂ Potential of electrode 2—ε ₂	-172	-156	-137	-114	-98	-59	-15	+10	+25
Разница ε ₁ —ε ₂ Difference ε ₁ —ε ₂	7	6	6	9	8	13	20	14	7

Эта таблица также показывает, что индивидуальные отклонения электродного потенциала сохраняются при очень широком варьировании концентрации. Повышение разницы $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$ до 13 и 20 mv происходит лишь в области перегиба кривой титрования, т. е. в области ничтожных концентраций иодидов (меньше одного мг в литре) и в области вообще неустойчивых значений иодных потенциалов.

Исходя из этих данных, для более точного определения концентрации иодидов в интересующем нас объекте применялся такой способ определения иодного потенциала на серебряном электроде: непосредственно перед или после определения иодного потенциала ε_x в тканях измерялся потенциал ε_0 того же электрода в „стандартном“ растворе, содержащем 0,01 нормального иодистого калия в морской воде.

Разность этих двух потенциалов пропорциональна логарифму отношения концентрации иодидов в испытуемом объекте (C_x) и в „стандарте“ (C_0), т. е.

$$\lg \frac{C_x}{C_0} = \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_0}{58} \text{ при } t^\circ = 18^\circ$$

В этом случае мы C_x и C_0 можем приравнять именно к концентрациям иодидов, а не активностям J—ионов, так как общее количество солей—ионная нагрузка—и в стандартном растворе (морская вода) и в испытуемом (клеточный сок водорослей) приблизительно одинаково и весьма велико сравнительно с концентрацией иодидов в них. Следовательно коэффициенты активности J—ионов должны быть весьма близки в обоих электродных субстратах.

Отсюда следует, что искомый

$$\lg C_x = \frac{\varepsilon_x - \varepsilon_0}{58} - 2$$

или

$$pJ = 2 + \frac{\varepsilon_0 - \varepsilon_x}{58} \text{ при } t^\circ = 18^\circ$$

Здесь pJ —выражение аналогичное pH—отрицательный логарифм концентрации иодидов в изучаемом объекте.

Пользуясь этим способом определения контрольного потенциала стандарта, измерения концентрации иодидов можно производить с ошибкой, не превышающей 0,05—0,1 pJ , т. е. 10—20% концентрации иодидов C_x .

Правда, еще одно обстоятельство может вызвать неконтролируемые сдвиги потенциала и следовательно вызывать ошибки в определении C_x ,—это влияние окислительно восстановительных систем тканей. Но, по видимому, эти сдвиги при изучении потенциалов в клетках весьма невелики, за что говорит например тот факт, что иодносеребряный потенциал стандарта сохраняет почти полную неизменность (максимальные колебания 1—2mv) при прибавлении к нему даже таких активных восстановителей, как формалин или NaHSO_3 (до 100 мг на 100 см³). Прибавление кристаллов NaNO_2 , маннита, ламинарина, небольшого количества растертых водорослей не оказывало никакого влияния на иодный потенциал.

Само определение иодных потенциалов в водорослях производилось с помощью впаянных в стекло платиновых посеребренных игл длиной около 1 см и толщиной около 0,5 мм. Куски свежих водорослей помещались в большую чашку с морской водой, которая соединялась через насыщенный KCl с каломельным электродом (+). Серебряная игла (—) втыкалась в ткани или непосредственно (в случаях нежных таломов, например, *L. saccharina*, *Alaria*), или в прокол от стальной иглы в случае жестких таломов. Прямой контакт частей Ag—иглы с морской

водой устранялся обсушиванием места укола фильтровальной бумагой. Соединение между серебряным и каломельным электродами шло таким образом через ткани и морскую воду. Контрольные измерения напряжения между двумя каломельными электродами, соединенными между собой через куски таломы водорослей и морскую воду, показали, что при этом способе измерений возможно наложение диффузионных потенциалов в тканях порядка в несколько милливольт (до 5 *mv*). Для точных определений pJ необходимо, следовательно, еще и контролирование диффузионных потенциалов. Однако, само распределение иодидов в разных частях растения оказалось столь различным, что на фоне этих различий диффузионными поправками можно было пренебречь.

Кроме этих измерений иодных потенциалов в отдельных кусках свежих таломов водорослей определялась средняя концентрация иодидов во всем растении. Для этого остальная (большая) часть его размалывалась в мясорубке и в размолотой перемешанной массе определялась концентрация иодидов как по иодному потенциалу, так и посредством потенциометрического титрования после предварительного 5-ти минутного кипячения. Из этой размолотой массы брались также навески для определения общего иода (озолением с поташем и известью).

Результаты определения иодных потенциалов водорослей

Материалом для работы служили водоросли ближайших окрестностей Мурманской биологической станции (район Палой губы — Чижевского маяка). Определения велись в июне — июле 1932 г. Сорванные водоросли анализировались тотчас же или помещались до анализа в аквариуме, или подвязывались к поплавкам в гавани.

В табл. 3 приводятся результаты измерения концентрации иодидов в водорослях. Для живых тканей и для размолотых средних проб они высчитаны по потенциалам серебряных игл. В таблице приводятся колебания pJ и концентрации иодидов (c_x), отмеченные в разных частях растений.

Данные этой таблицы показывают еще раз, что концентрация иодидов в отдельных морфологических частях таломы (лист, стебель, спорангии и т. д.) резко отличаются — в десятки раз изменяется содержание иодистых солей в растении (особенно в *Ascophyllum* и ламинариях), при перемещении изучаемых точек (уколов) вдоль растений. Кроме того даже при пользовании столь глубокой иглой, какой производились эти определения (диаметр 0,5 мм), ясно наблюдаются различия в отдельных анатомических элементах тканей: в клетках коры (уколы через кору) иодидов обычно в несколько раз больше, чем в сердцевине стеблей ламинарий.

Измеренные с помощью нашей иглы потенциалы дали наибольшие (средние) значения для концентрации иодидов в ламинариях в 2—3 миллимоля в литре, т. е. около 0,03%—0,04% иодидного иода, или до 0,05% иодистого калия максимум.

Но толщина применявшейся иглы (0,5 мм) почти в сотню раз превосходит ширину клеток *L. digitata* (около 0,007 мм), поэтому слои клеток с высокой концентрацией иодидов могли при уколе соприкасаться только с небольшой частью поверхности электродной иглы.

Поэтому данные, приведенные в табл. 3 дают лишь сглаженные средние концентрации иодидов в тканях водорослей.

В отдельных клетках, как уже сказано, измерить потенциалы не удалось вследствие их слишком малых размеров (у *L. digitata* при-

Таблица 3
Table 3

Концентрация иодидного иода в живых и свеже размолотых водорослях, определенная по „серебряным потенциалам“ (C_J в миллимолях иода на 1 л)
Concentration of iodine in living and freshly ground algae, determined by „silver potentials“ (C_J in millimols of iodine per 1 l)

Растение Plant	Иодиды в живых тканях Iodides in living tissues		Иодиды в свеже размолотом растен Iodides in freshly ground algae		
	p _J	c _J	p _J	c _J	
1. <i>Fucus vesiculosus</i>					
1. Везикулы	4,0—4,1	0,09—0,1	}	4,0	0,1
Vesicles					
2. Спорангии	4,0—4,3	0,05—0,1			
Sporangii					
2. <i>Alaria esculenta</i>					
1. Лист, средин. жилка	3,8—3,9	0,12—0,16	—	—	—
Blade, middle vein					
2. Спорофиллы	3,6—4,0	0,1—0,25	—	—	—
Sporophylls					
3. <i>Ascophyllum nodosum</i>					
1. „Стебли“, жесткие части	3,3—3,5	0,3—0,5	}	3,35	0,45
Stems the hard parts					
2. Вздутия на стеблях	4,2—4,6	0,03—0,06			
Swellings on stems					
3. Спорангии	5,1—5,3	0,005—0,009			
Sporangii					
4. <i>Laminaria saccharina</i>					
1. Лист (середина)	3,4—3,6	0,25—0,4	}	3,7	0,2
Blade (middle part)					
2. Зона роста Zone of growth					
а) Проколы под кору	2,8—3,1	0,8—1,6	}		
Piercings through bark					
б) Проколы в сердцевину	3,5—3,8	0,16—0,3			
Piercings through medulla					
3. Стебель, верхушка; уколы через кору .	2,5—2,8	1,6—3,0	}	3,1	0,8
Stem, top part; Piercings through bark					
4. Уколы в сердцевину	3,4—3,6	0,25—0,4			
Piercings through medulla					
5. <i>Laminaria digitata</i> 23/VI					
1 Лист — верх	3,5—3,75	0,18—0,3	—	—	—
Blade, top-part					
2. Зона роста	2,7—3,1	0,8—2,0	—	—	—
Zone of growth					
3. Стебель — верх	2,8—3,0	1,0—1,6	—	—	—
Stem top-part					
4. Стебель середина	3,2—3,6	0,25—0,65	—	—	—
Stem middle-part					
5. Стебель основание	2,8—3,0	1,0—1,6	—	—	—
Stem base					
6. <i>Laminaria digitata</i> 27/VI					
1. Лист прошлогодней пластинки	3,7	0,2	}	5,5	0,003
Blade of former year					
2. Лист — середина	4,0—4,0	0,04—0,1			
Blade middle-part					
3. Зона роста	3,2—3,4	0,4—0,6	}	3,1	0,8
Zone of growth					
4. Стебель	2,9—3,5	0,3—1,3			
Blade					
5. Ризоиды	3,1	0,8			
Risoida					
7. <i>Laminaria digitata</i> 29/VI					
1. Зона роста Уколы под кору	2,7—2,9	1,3—2,0	6,0(лист)	0,001	
Zone of growth Piercings through bark					
2. То же, уколы в сердцевину	3,1—3,4	0,4—0,8	—	—	—
The same, piercings through medulla					
3. Стебель	2,8—3,4	0,4—1,6	3,15	0,7	
Stem					

близительно — $7 \times 15 \mu$, у *L. saccharina* еще меньше); если бы даже и удалось ввести иглу микронных размеров в клетку, то для измерения ее потенциала потребовался бы чувствительный электростатистический инструмент, которого на станции не было¹.

Поэтому остается лишь предположить, что если средние концентрации в отдельных участках таломы ламинарий наблюдаются например от 0,1 до 3 миллимоль, т. е. от 0,001 до 0,04%, то „микроструктурные“ колебания в отдельных клетках могут быть еще резче и таким образом концентрации иодидов в 0,5% в отдельных слоях клеток вполне возможны.

Преимущество использованного метода очевидно в том, что с его помощью определяются не только верхние пределы концентрации иодидов, но и нижние, а также количественно характеризуются и все промежуточные точки.

В данных табл. 3 поражает один факт, а именно отношение водорослей к размалыванию (в мясорубке). Размалывание применялось для того, чтобы можно было измерить среднее значение иодного потенциала для всего растения и затем вычислить общее количество иодидного иода в нем, так как по отдельным уколам определить содержание иодидов точно нельзя, в силу пестроты распределения их.

Для *Fucus'a* и для *Ascophyllum* этот способ пригоден, но при размалывании *Laminaria digitata*, точнее — листовых пластин этой водоросли, потенциал, измеренный на серебряном электроде, погруженном в размолотую массу, показывал почти полное отсутствие в ней иодидов. Таким образом, иодиды исчезли в результате раздавливания листа. Это исчезновение иодидов совершалось в нескольких прослеженных случаях, таким образом, что потенциал очень резко снижался в течение первых $\frac{1}{2}$ —3 часов после размола и потом удерживался на этом низком уровне, соответствующем 10^{-6} нормальной концентрации иода в течение долгого времени (1—2 суток) до сильного развития брожения.

Причины этого феномена точно не были установлены.

Или мы имеем здесь дело с действительной ликвидацией (химическим связыванием) минерального иода — результатом перемешивания разнообразных веществ и содержимого клеток с разными физиологическими функциями и разного состава. Или, может быть, это исчезновение иодидов только кажущееся и обязано тому, что при размалывании водоросли происходит очень обильно выделение весьма вязких клеящих веществ из клеточных оболочек (фукоидин, альгин и т. п.). Возможно, что эти клеящие вещества обволакивают клетки или части их и таким образом, может быть, прекращают диффузию ионов из раздавленных клеток, одевая их клейевыми, резиноподобными оболочками². Свеже размолотая масса чрезвычайно вязка и эластична как резина.

При кипячении размолотой „безиодидной“ массы, иодиды снова освобождаются и легко оттитровываются серебром. Следовательно

¹ Потенциометрические измерения внутри живых клеток в настоящее время уже вошли в методологию современной физиологии. В частности американские биохимики *Osterhout*, *Damon*, *Blinks* и др. при измерении сопротивления и разностей потенциалов протоплазматических оболочек применяли чрезвычайно удобный для таких работ крупноклеточный организм — водоросль *Valonia*, величина клетки которой около 1 см. Конечно, с такими крупными одиночными клетками работа несравненно легче и проще, чем с обычными клетками большинства растений.

² За вероятность этого объяснения говорит тот факт, что при смешивании 10 г свежее размолотой водоросли с 0,01-норм. раствором иодистого калия (10 см) иодиды в этой смеси не исчезают и по прошествии суток иодный потенциал остается неизменным. Таким образом исчезает только сравнительно небольшой запас иодидов, бывший в самой водоросли. Внесенный же избыток иода со стороны остается незатронутым.

кипячение (так же как и брожение) или: 1) разрушает нестойкий иодид-органический комплекс, образовавшийся после размалывания, или 2) разрушает непроницаемость клеевых резиноподобных оболочек вокруг клеток.

Это интересное биохимическое „поглощение“ иодидов размолотыми тканями очень резко проявляется при работе с *Laminaria digitata* и только с ее листовыми пластинами. В слабой степени, как видно из табл. 3, это же явление заметно при работе с пластиной *L. saccharina*. В остальных испробованных видах оно не наблюдалось. Наличие его, повидимому, связано с размерами аккумуляции иода разными видами. Оно, таким образом, не дает возможности точно определить среднее содержание иодидов в живом листе по среднему потенциалу размолотой водоросли.

В табл. 4 сопоставлены данные о количестве иодидов в живых и убитых тканях с общим содержанием иода в растении, причем для графы пятой для листа *L. digitata* и *L. saccharina* (4) взяты средние цифры из колебаний концентраций в живом растении, по отдельным уколам; для остальных же растений — концентрация в свежеразмолотой водоросли. Концентрация иодидов в этой таблице выражена в граммах иода на 1 кг водоросли.

Таблица 4

Table 4

Содержание иодидного и валового иода в живых и убитых тканях водорослей¹
Content of iodide and total iodine in living and dead of algae tissues

Растение подвергнувшееся анализу Plant analysed	Дата сбора Date of sampling	Отношение веса све- жего ве- щества к сухому Ratio of raw and dry weight substance	Иод валовой Total iodine		Иод иодидный ¹ Jodide iodine	
			В г на 1 кг сухого ве- щества In g. per 1 kg. of dry substance	В г на 1 кг свежего ве- щества In g. per 1 kg. of fresh substance	В свежем материале In fresh samples	После кипячения After boiling
<i>Fucus vesiculosus</i>	28/VI	5,95	0,21	0,035	0,011	0,032
<i>Ascophyllum nodosum</i>	28/VI	6,80	0,57	0,091	0,047	0,080
<i>Laminaria saccharina</i> (6 эк-земпляров) (6 specimens)	9/VI	7,90	2,45	0,31	0,22	0,31
<i>Laminaria saccharina</i>						
Лист. Blade	1/VII	7,15	2,02	0,285	0,08	0,258
Стебель. Stem	•	11,5	2,13	0,19	0,10	0,140
<i>Laminaria digitata</i> (i спороносящий экз) (1 sporangii-bearing specimen)						
Лист. Blade	27/VI	6,05	1,54	0,245	0,04	0,171
Стебель. Stem	•	7,65	1,70	0,222	0,09	0,112
<i>Laminaria digitata</i>						
Лист. Blade	29/VI	7,20	1,80	0,250	0,06	0,130
Стебель. Stem	•	9,45	4,45	0,470	0,08	0,152

¹ Иодидный иод определялся или а) после кипячения методом потенциометрического титрования, или б) без кипячения, по величине иод-серебряного потенциала. Без кипячения титрование не удавалось, вследствие весьма медленной диффузии иодидов из не вполне убитых тканей.

В этой таблице числа шестой графы вычислены по среднему иод-серебряному потенциалу и отнесены к 1 кг сырого веса; при этом расчете предположено, что иодиды равномерно распределены в соке водоросли. Это предположение, конечно, может быть верно лишь в грубом приближении. Поэтому числа этой графы характеризуют главным образом, порядок количества иодидов в живых тканях. Как видно из таблицы, в общем он оказывается таким же как и количество иодидов в убитых кипячением тканей. Однако, во всех случаях в живых тканях иодидов оказалось меньше (от 25 до 80%), чем в кипяченых тканях. Это говорит за то, что в живой ткани, особенно в листьях ламинарий, иодиды, повидимому, в заметной мере химически или вероятнее адсорбтивно, связаны с веществами, которые разрушаются или, по крайней мере, физически изменяются (денатурируются) при кипячении.

При сравнении с содержанием валового иода в водоросли оказывается, что содержание иодидов в изученных живых растениях не ниже 15—20% от общего иода, в большинстве же случаев гораздо выше (до 70%).

Влияние брожения

Для нескольких размолотых на мясорубке свежих образцов водорослей было прослежено влияние брожения на выход иодидного иода в размоле.

Для этого размолотые пробы оставлялись на несколько дней (до 13) в закрытых банках, и в них несколько раз в течение времени стояния определялся иодидный иод двумя способами: 1) по иод-серебряному потенциалу электрода, опущенного в массу такую, как она есть и 2) потенциометрическим титрованием иода после 3-х минутного кипячения навески этой массы с водой.

Таблица 5

Table 5

Изменение форм иода в размолотых водорослях при брожении

Modification of form of iodine in ground algae fermentation

Изучаемый объект и дата сбора Studied object and date of its sampling	Число дней после размола Number of days after grinding	Иодидный иод после кипячения Iodide iodine- after boiling		Иодный иод без кипячения Iodide iodine non boiled		Хингидрон P ₂ H ₄ Quinhydrone	Гидрохингидрон P ₂ H ₂ Hydroquinhydrone	P ₂ H — P ₂ H
		В г/кг сырого веса I gr. per kg. of raw weight	В % от валового веса I n %, per total weight	p _I	В г/кг сырого веса I n gr. per kg of raw weight			
1. <i>Laminaria saccharina</i>	0	0,26	91	3,7	0,022	6,3	6,1	—0,2
Лист. Blade	4	0,285	100	2,75	0,20	5,3	5,2	—0,1
2. <i>L. digitata</i>	0	0,171	70	5,5	0,00	6,25	5,9	—0,35
Лист. Blade 27/VI	3	(0,204)	(83)	2,9	0,14	5,3	5,2	—0,1
	8	0,161	66	2,8	0,16	5,0	5,1	0,1
	13	0,150	61	3,1	0,08	—	—	—
3. <i>L. digitata</i>	0	0,130	52	6,0	0,000	—	—	—
Лист. Blade 29/VI	1	0,126	50	6,0	0,000	6,15	6,0	—0,15
	6	0,112	45	4,3	0,006	5,55	5,6	+0,05
	11	0,105	42	3,0	0,11	—	—	—
4. <i>L. digitata</i>	0	0,152	32	3,1	0,09	6,2	6,05	—0,15
Стебель. Stem 29/VI	6	0,165	35	2,9	0,13	8,45	8,0	—0,45

Кроме того для характеристики процесса брожения определялось рН свежее размолотой и „заквашенной“ водоросли двумя способами: 1) хингидронным электродом (р_Н) и 2) гидрохингидронным электродом (р_Н). В изучаемую среду вносился во втором случае избыток гидрохинона и хингидрона. Разница между величинами рН, определенная этими двумя способами есть функция разложения хингидрона изучаемым субстратом и дает меру окислительно-восстановительной активности его.

В табл. 5 приведены данные нескольких опытов. Здесь иодидный иод, показанный в графах 3 и 4, определялся титрованием (потенциометрически) иода в навеске после кипячения ее с водой. Эти данные интересны с технологической точки зрения. Они показывают, что выход иодидного иода в этом случае при заквашивании водорослей первое время может повыситься, но затем начинает медленно падать.

Данные 5—6 графы получены прямо по иод-серебряному потенциалу размолотой массы. Они показывают, что по мере развития брожения и следовательно по мере разрушения веществ живой клетки водорослей, связанные ими иодиды освобождаются. Количество их в субстрате резко возрастает и через 8—10 дней брожения все иодиды, освобождаемые при кипячении, находятся целиком уже в некипяченом субстрате. Таким образом, при брожении ламинарий (листа *L. digitata*) идет одновременно сравнительно быстрый процесс разрушения весьма лабильных иодных соединений, образовавшихся при размалывании живой ткани и в то же время медленный процесс превращения иодидов в более стойкие соединения, не разрушаемые при кипячении. Этот вывод, конечно, справедлив лишь для прослеженных сравнительно не долгих сроков брожения.

Иод — освобождающее вещество в водных экстрактах

В табл. 5 обращают на себя внимание прямо противоположные изменения реакции среды в случаях брожения стеблей *L. digitata* и листовых пластин ее. Тогда, как брожение листьев ламинарий, а также брожение других водорослей *Ascophyllum*, *Fucus* сопровождается подкислением среды (графы 7—8) и ослаблением восстановительной активности ее (графа последняя), — брожение стеблей ламинарий связано с резким подщелочением субстрата и возрастанием восстановительной активности его.

Эти различия, установленные повторными опытами, легко объясняются, если мы обратим внимание на специфичность минерального состава стеблей ламинарий. По данным Суессона (21) стебли ламинарий показывают резкую качественную реакцию на нитраты с дифениламиноом, тогда как листья их дают отрицательную реакцию; зоны роста показывают слабую нитратную реакцию. Количество селитры, определенное им в одной пробе стеблей *L. digitata*, оказалось весьма солидным — 4,25% NaNO_3 от сухого веса. Прочие бурые водоросли по данным Натансона, Килина и Суессона, если и содержат, то очень небольшое количество нитратов (отрицательная или очень слабая реакция с дифениламиноом).

В результате этого различия в минеральном составе, брожение стеблей ламинарий связано с денитрификационным процессом в субстрате, который вызывает резкое подщелочение среды (ликвидация аниона NO_3^-).

Это обстоятельство связано с одним интересным вопросом, не раз обсуждавшимся в литературе.

Рядом авторов (Шмэн, Диллон, Кэй, Люнде и Клосс, Данжар) было показано, что при настаивании кусков ламинарий

с водой в течение суток или более полученный водный экстракт при подкислении его выделяет свободный иод. Особенно обильное выделение иода наблюдалось в экстрактах из стеблей ламинарий (*L. digitata*). Всеми упомянутыми авторами было предположено, что в экстракт переходит какое-то вещество — „освободитель иода“, которое отщепляет свободный иод при подкислении. Различия мнений были лишь о природе этого вещества. Одни предполагали, что оно есть неустойчивое органическое вещество (Ш м э н, Д и л л о н) или что это есть иодат (К э й—12), или что это особый „иодный комплекс“ (Д а н ж а р). Л ю н д е и К л о с с подробно изучили ряд общих свойств этого „освободителя“ и установили, что он сам не содержит иода и легко разрушается восстановителями при выпаривании в кислой среде.

Но лишь К и л и н у (16) очень простыми и изящными опытами удалось вполне выяснить природу этого загадочного „освободителя“. Он оказался заурядным веществом — простейшим реактивом на иодиды — нитритом. К и л и н показал, что нитрит образуется в экстракте ламинарий лишь в результате брожения — в свежем материале нитритов не содержится, так же, как они не образуются, если экстракцию вести в асептических (стерильных) или антисептических (с прибавкой толуола) условиях. При септической экстракции пресной водой нитриты появляются быстрее, чем в случае экстракции морской водой, очевидно, вследствие быстрого отмирания тканей в пресной воде. Сам же процесс разрушения нитритов проходит медленнее (8—10 дней) в пресной воде, чем в морской (5 дней). С окончанием денитрификационного процесса из экстрактов исчезает как NO_3 , так и „иодоосвободительный“ ион NO_2 . Таким образом, „иодоосвободитель“ Л ю н д е и других авторов есть нитрит, образующийся в результате восстановления нитратов в ламинарном экстракте, и „иодный комплекс“ Д а н ж а р а, выделяющий свободный иод при подкислении — есть смесь иодида и нитрита (иодид всегда находится в экстракте из ламинарий).

К и л и н не пользовался для подтверждения своих очень убедительных опытов специфическим реактивом на нитриты — реактивом Грисса. Доказательствами нитритной природы иодоосвободителя у него были: 1) септическое возникновение его, 2) отщепление иода из иодидов в кислой среде и 3) разрушение его мочевиной.

В наших опытах, проведенных с сухим материалом *L. digitata*, очень резкая реакция на нитриты с реактивом Грисса в избытке появлялась в 2—3 дневном водном настое молотых стеблей (также и листьев ламинарий). Одновременно с этим подкисление экстракта вызывало выделение свободного иода. Реактив Грисса реагировал при этом, главным образом, с избытком нитрита, остающегося после окисления иодидов. При условии хорошей аэрации настоев реакция Грисса и иодо-выделительная способность исчезали одновременно через 10—15 дней.

О выделении свободного иода ламинариями

Летом 1932 г., одновременно с ведением изложенных работ по определению иодидов в живых водорослях был произведен еще ряд попыток обнаружить выделение свободного иода водорослями в окрестностях Мурманской станции. Как уже указывалось (23), в 1931 г. на Белом море нам не удалось наблюдать это явление, подробно описанное Д а н ж а р о м и изучавшееся также К и л и н ы м (15, 16). В июле 1932 г., также как и в 1931 г. водоросли ламинарии, ближайших окрестностей станции (Пала губа, Пролив Полярной гавани) не давали ни при каких обстоятельствах реакций с крахмалом на свободный иод.

Однако, опыты, произведенные на более удаленных от гавани открытых прибойных местах, дали совсем иной результат.

Так, многократные наблюдения, произведенные в течение двух дней в середине июля на о. Седловатом (у входа в Кольский залив), показали, что громадное большинство экземпляров *L. digitata*, вытаскиваемых „ханзой“ у берегов этого острова, давали возможность совершенно ясно наблюдать выделение свободного иода поверхностью этих растений как в пресную, так и в морскую воду.

Выделение иода наблюдалось очень эффектно при ведении опытов таким образом: свежесрезанные небольшие куски водоросли клались в пробирки, содержащие воду (около 5 см³)—пресную или морскую—с добавкой нескольких капель крахмального раствора (1%); тогда при спокойном положении (наклонном) пробирки через несколько минут тонкий слой воды, непосредственно прилегающий к наружной поверхности водоросли, окрашивался в очень интенсивный синий цвет. Этот синеокрашенный слой стекает, как более тяжелый, по поверхности растения на дно пробирки и там дает столь же яркое посинение. Посинение особенно хорошо видно, если смотреть вдоль поверхности изучаемого отрезка.

Эта реакция ясно наблюдалась у большинства экземпляров *L. digitata*, вытасканных с глубины 1—2 м на отливе. Молодые длиной 20—30 см растения также выделяли свободный иод. Иод выделяется при этом не всеми частями растения, а лишь в частях наиболее богатых иодидным иодом, т. е. в стеблях и пристебельных частях листа¹.

У экземпляров *L. digitata*, росших выше уровня отлива, в так называемых каменных „ваннах“, выделения свободного иода не обнаруживалось. Также не удавалось заметить выделения иода в опытах с *L. saccharina*; она довольно быстро начинала выделять бурый пигмент в воду.

Каковы же причины, что в близко лежащих точках одного и того же района „иодовыделение“ может быть не обнаружено совсем (Пала губа — Чижевский маяк) и может прекрасно наблюдаться (о. Седловатый). Этот факт никак не менее интересен чем тот, который отмечен в литературе по этому вопросу.

Данжар многократно наблюдал и подробно описал в ряде работ очень яркое иодовыделение на западном берегу Франции, а также у берегов Исландии, Ян-Майена и Гренландии.

Килин же, производивший свои опыты на западном берегу Швеции (биостанция Кристинберг), не обнаружил иодовыделения ламинариями в нормальных условиях.

Сунессон (22) имел возможность экспериментировать и на берегах Франции (биостанция в Роскоффе) и на берегу Швеции (Кристинберг). Он подтверждает справедливость обоих противоположных выводов. На шведских берегах иодовыделения не наблюдается, а у французских берегов оно легко обнаруживается. Килин считает, что иодовыделение тесно связано с изменением проницаемости клеточных оболочек для иодидов. Свободный иод не содержится в клетках водорослей; в клетках имеются иодиды, концентрация которых находится в равновесии с концентрацией их и других солей в наружном омывающем растворе. При установившемся равновесии иодиды не выделяются из клетки, но при изменении наружного раствора — вследствие, например, опреснения его, или изменения температуры или изменения реакции наружной среды (подкисление) равновесие сдвигается, часть иодидов при этом выходит из клетки через поверхностные слои клеточных оболочек (эпидермис) в наружный раствор. Но как показал Килин, наруж-

1. Выделение иодидного иода параллельно наблюдалось таким же способом: куски свежей водоросли клались в подкисленную нитрит—содержащую воду, снабженную крахмалом. При опытах со стеблями и зоной роста обычно наблюдалось энергичное истечение синих струй из отдельных точек коры.

ные эпидермальные стенки клеток пропитаны особыми оксидазами, при содействии которых происходит окисление выделяющегося иодида кислородом воздуха с отщеплением свободного иода. Таким образом, для того чтобы имело место выделение водорослью свободного иода необходимо прежде всего изменение условий наружного раствора в сторону изменения давления, уменьшения солености или повышения температуры его¹. Такое изменение в естественных условиях должно наблюдаться во время отливов. Поэтому естественно, Килин (за ним Суенессон) связывает энергичность иодовыделения с амплитудой приливо-отливных колебаний — чем больше эта амплитуда, тем должны быть резче изменения омывающих водоросли вод, и, следовательно, тем сильнее иодовыделение при отливах (и, очевидно, должно быть сильнее поглощение из морской воды во время приливов).

Различием в высоте приливо-отливной волны объясняют (Килин, Суенессон), таким образом, тот факт, что в одних районах (открытые берега океана с большим колебанием приливо-отливных уровней) выделение свободного иода ламинариями ясно заметно на отливах, тогда как в других местах, как например, у берегов Швеции или Белого моря с малым колебанием уровней, иодовыделение незаметно (т. е. оно слишком ничтожно).

Но из приведенных наблюдений у о. Седловатого следует, что и в одном и том же районе, где приливо-отливные колебания одинаковы, поведение водорослей в отдельных пунктах берега очень различно.

Очевидно, что в этом случае, поскольку речь идет о внешних причинах, можно искать причину в различии градиента изменения солености или температуры в верхнем слое воды. Возможно, что у о. Седловатого, лежащего в стороне от берега у выхода Кольского залива в море, этот градиент заметно больше, чем у входа в Палу губу. Тогда одно и то же понижение уровня при отливе вызывает в первом случае более резкие изменения среды, чем во втором.

Однако, возможно еще и влияние внутренних причин, именно различие в активности иодид-оксидаз ламинарий, в зависимости от того, растут ли они на открытых прибойных местах, или же в закрытых бухтах.

В пользу этого предположения говорят, например, такого рода наблюдения: если кусок стебля свежей *L. digitata* положить в пробирку с пресной водой, то иодиды диффундируются из клеток коры стебля и через несколько минут их можно легко обнаружить в наружном растворе с помощью HNO_2 и крахмале.

Это выделение иодидов в пресную воду из стеблей (также из зоны роста) ламинарий наблюдалось всюду и со всеми испытанными экземплярами и, таким образом, представляет вполне общее явление, характерное для ламинарий и независимое от места произрастания их.

Однако, заметное отщепление свободного иода от выделяемых растениями иодидов происходит, как мы видели, далеко не во всех случаях; этот окислительный процесс оказывается зависимым от места обитания растений.

Конечно, интенсивность выделения иодидов весьма сильно колеблется в зависимости от богатства испытываемого экземпляра иодидами, и экземпляры, показывающие выделение свободного иода, одновременно

1. Конечно, и различные, более частные факторы рН, NH_3 и т. д. наружной среды своим изменением могут вызывать изменение концентрации иодидов, внутри клеток. В опытах по выяснению механизма проницаемости плазмы водоросли *Valonia*, Jacques и Osterhout (11) наблюдали, например, выход из вакуолей и наружный раствор ионов калия при введении в последний солей аммония; таким образом, аккумулярованный в вакуолях калий, вследствие вхождения в клетку ионов NH_4 и подщелочения реакций в клетке диффундирует наружу.

обнаруживают и наиболее обильное выделение иодидов в пресную воду.

Но все же указанные наблюдения указывают на возможность повышенной активности окислительных ферментов в ламинариях, растущих на более открытых местах с большой подвижностью окружающей их воды (прибой, приливы, отливы).

Чем выше активность оксидаз, тем большая часть выходящих из клеток в наружный раствор иодидов должна быть окислена и следовательно тем легче может быть наблюдаемо „выделение свободного иода“ растениями.

Выводы

1. Посредством определения потенциала серебряной иглы, вводимой в ткани водорослей, определялись концентрации иодидов в разных частях живых водорослей.

2. Распределение иодидов в живом растении оказалось очень неравномерным. Колебания концентрации были для *Laminaria digitata* от 0,04 до 2,0, для *Laminaria saccharina* от 0,2 до 3,0 миллимолей в 1 л. Для *Ascophyllum nodosum* наблюдались колебания концентрации иодидов в отдельных частях растения от 0,005 до 0,5 миллинормальной.

3. В свежесобранных образцах водорослей после кипячения их с водой от 32 до 100%, всего иода находилось в форме иодидов.

4. При раздавливании пластинок *L. digitata* отмечено исчезновение иодидов, связанное с выделением вязких резиноподобных веществ из клеточных оболочек.

5. При брожении (силосовании) водорослей замечается, с одной стороны, быстрый распад лабильных иодидных соединений, образующихся при размалывании водорослей, и с другой медленное изменение общего количества иодидов, находимого после кипячения навесок. Для целей максимального выхода иодидов из водоросли длительное брожение, видимо, невыгодно.

6. Отмечен специфичный характер брожения стеблей ламинарий, связанный с процессом восстановления нитратов, содержащихся в стеблях.

7. Описаны наблюдения над выделением свободного иода ламинариями в окрестностях Мурманской станции. Таковое очень хорошо наблюдалось в июле на о. Седловатом.

Москва, 1934

ЛИТЕРАТУРА

1. Blinks L.—„Journ. Général Physiology“, 13, 1919; 13, 1930.
2. Chemin E. и Legendre—„C. R.“, 183, 1916, p. 904.
3. Chemin E.—„Revue Cènèrale Botanique“, 1928, (по Килину).
4. Damon E. и Osterhout W.—„Journ. General Physiology“, v. 11, 1927—1928, v. 13, 1929—1930.
5. Dangeard P.—„Botaniste“. 1929 (по Килину).
6. Dangeard P.—„Bull. Soc. Bot. de France“, 77, 1930 (по Сунессону).
7. Dangeard P.—„Le Botaniste“, 23, 1931 и 24, 1932 (по Сунессону).
8. Dillon Th.—„Nature“, 123, 1929.
9. Freundler P. и Laurent. „C. R.“, 179, 1924, p. 1049.
10. Freundler P. Introduction à l'étude des complexes biologiques, Paris, 1928 (по Килину).
11. Jacques A. a. Osterhout W.—„Journ. Gener. Physiology“. 13, 1930.
12. Kay H.—„Nature“, 123, p. 317, 1921.
13. Kylin H.—„Zts. physiolog. Chem.“, 94, 1915.

14. Kylin H. — „Zts. physiolog. Chem.“, 186, 1929.
15. Kylin H. — „Zts. physiolog. Chem.“, 191, H. 5/6, 1930.
16. Kylin H. — „Zts. physiolog. Chem.“, 203, H. 1/2, 1931.
17. G. Lunde und Closs. — „Biochem. Zts.“, 219, 1930.
18. Mаугеnot. „Bull. Soc. Bot.“, 75, 1928 (по Килину).
19. Molisch H. Mikrochemie der Pflanze, 1923.
20. Скопинцев Б. „Труды Гос. океаногр. ин-та“, т. III, вып. 3, М., 1933, стр. 52.
21. Sunesson Sw. „Zts. physiolog. Chem.“, 213, 1932, S. 81.
22. Sunesson Sw. „Zts. physiolog. Chem.“, 213, 1932, S. 270.
23. Трофимов А. В. „Труды Гос. океаногр. ин-та“, т. III, вып. 3, М., 1933, стр. 88.

ON MINERAL IODINE IN LIVING ALGAE

By A. V. Trofimov

SUMMARY

The potentiometric method affords the possibility of a quantitative definition of iodide concentration in living tissues as well as in separate cells of algae without violating their vital functions.

By defining the potential of a silver needle introduced into algae tissue the average concentration of iodides in different parts of living seaweeds has been determined.

1. The distribution of iodides has proved to be exceedingly unequal in different parts of the algae. The greatest fluctuations have been observed in *Ascophyllum nodosum*, showing the minimum of iodide concentration in sporangia—i. e., 0,005 and the maximum—0,5 N/1000.

In *Laminaria digitata* and *L. saccharina* the maximum iodide concentration (up to 2,0—3,0 millimols) was detected in the stem and in the zone of growth, whereas the minimum—0,04—0,02 N/1000 occurred in blade tissues, remote from the stem.

2. In freshly sampled specimens of algae (*Fucus*, *Ascophyllum*, *Laminaria*) 32—100% of the total iodine was defined as iodides by electrotitration after boiling the algae.

3. After crushing blades of *L. digitata* a „disappearance“ of iodides has been observed connected with abundant ejection of sticky gum—like substances from all coat.

4. When fermenting (silo), the algae exhibit on the one hand rapid decomposition of iodides—binding compounds, resulting from the crushing of algae (*L. digitata*) and on the other hand a slow alteration of the total quantity of iodides found after boiling. For complete extraction of iodine from algae long fermentation is evidently unsuitable.

5. The peculiarity of fermentation of stems of *Laminaria* due to the process of reduction of nitrates in those stems, should be emphasized.

6. As to the liberation of free iodine by living *Laminaria*, it was discovered that even within the limits of a small region (environs of the Murman Biological Station) may be found places (Sedlovatyj I.), where this phenomenon is very conspicuous, whereas at the distance of 2—3 kms. from this place one is faced with an absolute lack of free iodine liberation by the algae.