

СОДЕРЖАНИЕ ИОДА В КРАСНЫХ ВОДОРΟΣЛЯХ

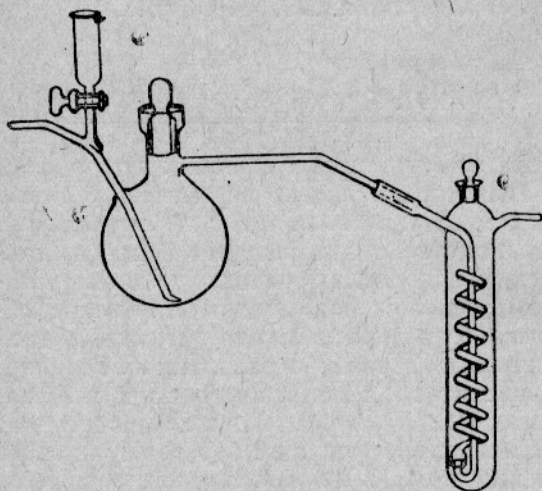
А. П. Виноградов и Г. Г. Бергман

Имелись основания предполагать, что среди красных водорослей (*Rhodophyceae*) существуют некоторые виды, не менее богатые иодом, чем, например, некоторые из *Laminariae* (*Pheophyceae*). Между тем, при ближайшем знакомстве с литературой вопроса, данных о содержании иода в красных водорослях оказалось чрезвычайно мало. Для проверки нашего предположения, нужно было непосредственно взяться за анализ красных водорослей, что мы и пытались сделать. Возможность этого появилась в связи с работами б. Государственного океанографического института по выяснению с промышленной целью, распространения водорослей по Мурманскому берегу Мы остановили свое внимание на красных водорослях с берегов Кольского залива. Большинство определений иода в водорослях было сделано непосредственно в лаборатории Мурманского отделения Государственного океанографического института в селе Полярном, в течение июля — сентября 1931 г., каждый раз в только что выловленном свежем материале. Часть материала была взята, помимо того, в спирте и вновь проверена на содержание иода уже в Ленинграде. Ботаническое определение водорослей было сделано М. С. Киреевой и Т. Ф. Шаповой, которым мы и выражаем товарищескую благодарность.

Методы сбора и подготовка материала к анализу. Сбор водорослей производился непосредственно перед анализом. Большинство красных водорослей Кольского залива — эпифиты на *Laminaria digitata*, *L. saccharina* и на других бурых водорослях. Поэтому из воды выбирались отдельные экземпляры ламинарий и с их черешков и ризоидов снимались красные водоросли. Реже они собирались непосредственно с грунта. Водоросли обсушивались небольшими кусочками фильтровальной бумаги без всякого давления, пока последний листок фильтровальной бумаги, приложенный к водорослям, не оставался сухим. Тотчас же в закрытой бюксе бралась навеска свежей водоросли, путем отбора средней пробы из всего подготовленного материала.

Методы определения иода. Предстояло решить вопрос о способе сжигания водорослей. Операция определения иода в органическом веществе вообще довольно продолжительна. После ряда опытов мы отказались от непосредственного сжигания водорослей со щелочами в железной чашке и т. п., как это предложено было Фелленбергом (*Fellenberg—2*), Лунде (*Lunde*) и другими, и остано-

вились на методе сжигания водорослей с серной кислотой и перекисью водорода, методе, ныне использованном Пфейфером (*Pfeiffer*), Глиммом (*Glimm*), Изенбруком (*Isenbruch*) и другими. Мы учли все замечания относительно этого приема, которые были сделаны указанными авторами, и в контрольных опытах всегда получали хорошие результаты. Прибор для определения иода состоял из колбы емкостью около 300 см^3 , вредное пространство в которой было, по возможности, уменьшено путем укорочения ее горла и т. д., как это показано на рис. 1. Сосуд для поглощения был емкостью около 150 см^3 и представлял собой несколько измененную склянку Кохмана. Навеска водоросли от 2-х и более грамм вводилась в колбу, которая предварительно смыкалась с приемным сосудом, содержащим около 40 см^3 4%-ного раствора едкой щелочи, (KOH) совершенно свободной от



Фиг. 1. Прибор для определения иода (схема)
Fig 1. Apparatus for the determination of iodine
(the scheme)

иода. Затем через воронку в колбу вводилось около 40 см^3 серной кислоты уд. веса 1,94 после чего производилось нагревание этой колбы на масляной бане при 90°C . до полного распада вещества, примерно, в течение $\frac{1}{2}$ —1 часа. После этого, пользуясь водяным насосом, который мог либо отсасывать, либо нагнетать так, что бы не произошло забрасывание жидкостей в колбе и приемной склянке, вводилось 30% H_2O_2 (Кальбаум) до просветления жидкости в колбе. Наконец, колба нагревалась до 220°C в течение 1 часа при постоянном токе через нее воздуха (скорость около 30 пузырьков в минуту). Если после этого жидкость в колбе все-

таки оставалась бурой (неполнота окисления), то вновь тем же способом вводилось еще несколько см^3 H_2O_2 . Обычно требовалось всего около 10—15 см^3 H_2O_2 . Когда окисление заканчивалось, то пропускание воздуха продолжалось еще около 1 часа. Одновременно работали два прибора.

Раствор KOH, содержащий весь отогнанный иод, из приемного сосуда переводился в платиновую чашку, выпаривался досуха и осторожно прокаливался для удаления органического вещества, которое в очень небольшом количестве всегда отгонялось при нагревании, не будучи окислено нацело. Из остатка производилась многократная извлечение спиртом иодидов, как это обычно делается при определении малых количества иода (см., например, у Фелленберга—2). Извлеченные спиртом соли растворялись в малом количестве воды и переводились в колбочку, где подкислялись серной кислотой и объем доводился до 25 см^3 , откуда затем и бралось от 1 и более см^3 для 2-х—3-х параллельных определений иода. Непосредственное определение иода велось двумя способами: окислением иода бромной водой и параллельно окислением нитрозой, пользуясь для разрушения избытка окислов азота—азидом Na, как это предложил Райт (*Reith*—3). Многочисленными опытами было установлено, что для окисления взя-

той пробы достаточно не более $0,5 \text{ см}^3$ бромной воды, а для удаления избытка брома из объема в 5 см^3 раствора достаточно 3—4-х минут непрерывного кипячения.

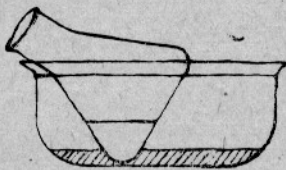
Раствор иодидов ($1-2 \text{ см}^3$), взятый из колбочки, переводился в эрленмейеровскую колбочку емкостью около 75 см^3 , разбавлялся водой до 5 см^3 и подкислялся H_2SO_4 , затем вводилось от $0,25$ до $0,5 \text{ см}^3$ бромной воды, и, для предупреждения толчков при кипячении тальк. Колба ставилась наклонно (см. рис. 2), нагревалась до кипения и кипятилась 3—4 минуты, охлаждалась, прибавлялось, примерно в 5—8 раз больше иодистого калия, чем то требовалось по реакции для ожидаемого количества иода (при большом избытке иодистого калия, крахмал дает фиолетовые тона), крахмал и титровалось из микробюретки установленным титром $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ($1/500\text{N}$). Второй прием с нитрозой и азидом натрия мы проводили точно, как описано у Райта (3). Между определениями по обоим способам иногда получались незначительные расхождения.

Обсуждение полученных данных. Молиш отметил, что из всех анализированных им качественно на содержание иода красных водорослей с Гельгоlanda одна лишь *Plumaria* показала значительное содержание иода. Камерон (*Cameron*) обратил внимание, что *Nitophyllum ruprechtianum* и *N. violaceum* с Тихоокеанских берегов Америки (Канада) по содержанию иода не уступали местным ламинариям, содержа $0,158$ и $0,127\%$ иода в сухом виде. В течение последних лет было замечено, что в целом ряде красных водорослей легко обнаруживается иод, например у *Bonnemaisonia*, *Falkenbergia*, *Hillebrandia* и других.

В 1915 г. Писаржевский и Аверкиев, а затем в ряде статей Аверкиев, показали, что черноморская *Phyllophora rubens* содержит значительные количества иода, выгодные для разработки в промышленных целях. По новейшим определениям, *Phyllophora rubens* содержит в среднем $0,05\%$ иода в свежей водоросли. Наконец Килин, определяя содержание иода в ряде различных водорослей с норвежского берега, нашел, что некоторые из красных водорослей исключительно богаты иодом, например *Trilliella intricata*, содержащая $0,53\%$ иода в свежей водоросли¹.

В табл. 1 приводятся полученные нами данные по содержанию иода. Большинство из исследованных нами красных водорослей содержат иода немного, но два вида — *Ptilota plumosa* и *Phyllophora brodiaei* оказались им очень богатыми. Надо иметь еще в виду, что эти водоросли собирались вблизи берега, в заливе, где все водоросли вообще беднее иодом, чем те же виды из открытого моря. Для сравнения содержания иода в красных водорослях с бурыми, мы даем ниже содержание иода в ламинариях из тех же мест (табл. 2).

Порядок содержания иода в *Ptilota*, *Phyllophora*, *Laminaria* один и тот же — количество иода колеблется от $0,03-0,05\%$ на свежую водоросль. Содержание иода в ламинариях, как известно, иногда достигает до $0,5\%$. Но например, в *Trilliella* по Килину содержится также до $0,5\%$ иода. Таким образом, среди красных, подобно тому,



Фиг. 2. Положение колбы при нагревании раствора иодида.

Fig. 2. The position of the retort in the time of the heating of iodide solution.

¹ Более подробные сведения о содержании иода в красных водорослях приведены в работе А. П. Виноградова „Химический элементарный состав морских организмов“. Труды Биогеохимической лаборатории АН СССР, т. III, М., 1935.

Таблица 1

Table 1

Содержание иода в красных водорослях (в процентах к весу свежей водоросли)

Iodine content in Red Algae (in percentage of weight of fresh algae)

Название водорослей Species of algae	Место взятия пробы Place of sampling	Дата взятия пробы Date of sampling	Навеска в г Weight of sample in g.	Количество полученного иода в мг Quantity of received iodine in mg.	Количество иода в % к весу свежей водоросли Quantity of iodine in percentage of weight of fresh algae
1	2	3	4	5	6
<i>Rhodymenia palmata</i>	За „Вестником“ Off „Vestnik“	13/VIII 1931	2,8140	0,032	0,0011
		14/VIII 1931	4,5374	0,039	0,00085
<i>Halosaccion ramentosum</i>	„Дворы“ „Dvory“	19/VIII 1931	4,3426	0,140	0,0032
„ „	„ „	20/VIII 1931	1,7521	0,061	0,0035
<i>Ceramium rubrum</i>	„ „	23/VIII 1931	3,4805	0,133	0,0038
<i>Chondrus crispus</i>	Корабельная бухта. Korabelnaja Bay	14/VIII 1931	4,4712	0,309	0,00689
<i>Phyllophora brodiaei</i>	2-й Двор Vtoroj Dvor	22/VIII 1931	1,2903	0,335	0,0259
„ „	Около входа в Тюва-губу. Off the entering into Tjuva Bay	26/VIII 1931	2,3814	0,615	0,0260
<i>Ptilota plumosa</i>	„Дворы“ „Dvory“	Август 1931			
<i>Delesseria sinuosa</i>	„Дворы“ „Dvory“	„ „	18,30	7,530	0,0420
<i>Odonothalia dentata</i>	„ „	„ „	9,50	1,280	0,0110
<i>Polyides rotundus</i>	„ „	„ „	21,20	2,140	0,0100
	Около входа в Тюва-губу Off the entering into Tjuva-Bay	„ „	79,00	1,328	0,0017
<i>Monostroma sp.</i> (<i>Chlorophyceae</i>)	Корабельная бухта Korabelnaja Bay	„ „	21,05	0,156	0,0005

как и среди бурых водорослей, имеются виды и вероятно роды (*Phyllophora rubens*, *Ph. brodiaei* и виды *Ptilota*, *Trailiella* и др.) с большим содержанием иода. Картина распределения иода в различных бурых водорослях повторяется точно также и по отношению к красным водорослям. Водоросли обоих классов содержат иод, некоторые семейства и роды из них отличаются относительным богатством иода; наконец, некоторые виды бурых (*Laminariae*) и, как мы только что показали, красных водорослей содержат исключительно много иода

Этот параллелизм химического состава (в нашем случае содержание иода) напоминает гомологические ряды морфологических признаков и.

Таблица 2
Table 2

Содержание иода в ламинариях (в процентах веса свежей водоросли).
Content of iodine in *Laminaria* (in percentage weight of fresh algae)

Название водорослей Species of algae	Место взятия Place of sampling	Дата сбора Date of sampling	Главеска в г Weight, g.	Количество полученного иода в мг Quantity of received iodine in mg.	Количество иода в 0/0 веса свежей водоросли Quantity of iodine in percentage of weight of fresh algae	Примечания Notes
<i>Laminaria</i>	Оленья губа	7/VIII—1931	2,250	1,219	0,0541	Длина 2 м (без черешка) Вес 1005 г. Length 2 m. (stipe excluded). Weight 1005 g.
<i>saccharina</i>	Оленья губа					Длина 1 м (без черешка) Вес 110 г
"	"За Вестником"					
"	Off Vestnik	8/VIII—1931	2,260	0,683	0,031	Length 1 m. (stipe excluded). Weight 110 g.
	У входов Пала-губу	11/VIII—1931	2,310	1,300	0,0563	Вес 1123 г Weight 1123 g.
<i>Laminaria digitata</i>	Off the entering into Pala Bay					Вес 996 г
"	Средний Двор					Weight 996 g.
"	Srednij Dvor	10/VIII—1931	2,290	0,757	0,0331	

конечно, крайне желательно было бы продолжить работы в этом направлении, обещающие осветить взаимоотношения между химическим составом организмов и их систематическим положением.¹

¹ См. А. П. Виноградов, loc. cit.

Сравнивая наши результаты с данными для тех же видов других авторов, мы, в общем, получили полное совпадение, с некоторыми лишь отклонениями, зависящими от времени сбора, возраста и других причин, влияющих в известной степени на содержание иода в водорослях (таблица 3).

Таблиц 3
Table 3

Содержание иода в красных водорослях из разных географических пунктов
Jodine content in Red Algae from different geographical spots

Название водорослей Species of algae	Место взятия проб Place of sampling	Содержание иода в свежей водоросли в мг Content of iodine in fresh algae in mg.	Авторы Authors
1	2	3	4
<i>Rhodymenia palmata</i>	Кольский залив Kola fjord	0,0009	Наши данные Our data
"	Америка, Атлантический берег, Канада America, Atlantic coast, Canada	0,0031	Butler
"	Америка, Тихоокеанский берег, Канада America, Pacific coast, Canada	—	Turrentine
"	Франция, Бретань France, Bretagne	0,012	Vincent
"	Западный берег Швеции Western coast of Sweden	0,0008	Kylin
<i>Halosaccion ramentosum</i>	Кольский залив Kola fjord	0,0033	Наши данные Our data
"	Атлантическое побережье Канады Atlantic coast of Canada	0,0041	Butler
<i>Ceramium rubrum</i>	Западный берег Швеции Western coast of Sweden	0,0009	Kylin
"	Кольский залив Kola fjord	0,0038	Наши данные Our data
"	Гельголанд Helgoland	следы	Albert und Krause

¹ Обозначены данные, пересчитанные на свежий вес водоросли

Как общее правило, красные водоросли, обитающие на литорали, например, *Rhodymenia palmata*, *Halosaccion ramentosum* и другие бедны иодом. *Ptilota plumosa*, *Phyllophora brodiaei* и отчасти *Delesseria sinuosa* и *Chondrus crispus*, обитающие более глубоко в сублиторальной и элиторальной зонах, иодом значительно богаче. Подобное вертикальное распределение водорослей с различным содержанием иода,

Продолжение таблицы 3
Continuation of the table 3

Название водорослей Species of algae	Место взятия проб Place of sampling	Содержание иода в свежей водоросли в мг Content of iodine in fresh algae in mg.	Авторы Authors
1	2	3	4
<i>Chondrus</i>	Кольский залив	0,00689	Наши данные Our data
<i>crispus</i>	Kola fjord	0,015 ¹	Albert und Krause
"	Тихоокеанское побережье Канады	0,015	Camargo n
"	Pacific coast of Canada		
"	Атлантическое побережье Канады	0,015	Butler
"	Atlantic coast of Canada		
"	Западный берег Швеции	0,0018	Kylin
"	Western coast of Sweden		
<i>Ptilota</i>	Кольский залив	0,042	Наши данные Our data
<i>plumosa</i>	Kola fjord		
"	Западный берег Швеции	0,06	Kylin
"	Western coast of Sweden		
<i>Delesseria</i>	Кольский залив	0,011	Наши данные Our data
<i>sinuosa</i>	Kóla fjord		
"	Западный берег Швеции	0,0015	Kylin
"	Western coast of Sweden		
<i>Odonthalia</i>	Кольский залив	0,010	Наши данные Our data
<i>dentata</i>	Kola fjord		
"	Западный берег Швеции	0,009	Kylin
"	Western coast of Sweden		
<i>Polyides</i>	Кольский залив	0,0017	Наши данные Our data
<i>rotundus</i>	Kola fjord		
"	Западный берег Швеции	0,0017	Kylin
"	Western coast of Sweden		
<i>Phyllophora</i>	Кольский залив	0,026	Наши данные Our data
<i>brodiaei</i>	Kola—fjord		

¹ Обозначены данные, пересчитанные на свежий вес водоросли.

хорошо известно для бурых водорослей, из которых *Fucus* содержит столько же иода, как и *Halosaccion*, *Polyides* и другие, а более глубокие ламинарии концентрируют иод.

Надо полагать, что богатые иодом красные водоросли могли бы иметь промышленное значение особенно в случае выявления больших площадей занятых ими. Следует, однако, отметить, что относительно небольшие размеры красных водорослей, по сравнению с огромными бурыми водорослями, представляют известные затруднения для их использования.

Москва, 1934.

ЛИТЕРАТУРА

1. Glimm u. Isenbruch., *Biochem. Ztschr.*, Bd. **207**, S. 368, 1929.
2. Fellenberg Th., *„Ergebnisse b. Physiologie“*. Bd. **25**, 1926, S. 176.
3. Reith, J. Fr. *De Micro — Jodiumbepaling in Natuurlijke Grondstoffen*, 1929, Utrecht.
4. Cameron, A. T. *„Journ. Biol. Chem.“*, vol. **18**, p. 335, 1914.
5. Аверкиев, Н. Д. *„Журнал прикладной химии“*, т III, № 4, стр. 589.
6. Butler M. R. *„Plant Physiology“*, vol. **6**, Nr. 2, p. 295, 306, 1931.
7. Vincent, V. *Les algues marines et leur emplois agricoles alimentaires, industriels*, 1924.
8. Кулин, Н. *„Zeitschr. f. Phus. Chem.“*, Bd. **186**, H. I u. 2, S. 50.
9. Albrecht Rh. Krause, M. *„Chemiker Zeitung“*, **43**, Nr. 25, 1919, S. 97—99.

THE IODINE — CONTENT OF RED ALGAE (RHODOPHYCEAE)

By Vinogradov A. P. and Bergmann, Gertruda G.

SUMMARY

1. The iodine content of fresh *Rhodophyceae* from the Kolskij Bay was determined by oxidation with H_2SO_4 and H_2O_2 in a special apparatus (see fig. 1) with following titration with $n/500 Na_2S_2O_3—JO_3$ in presence of KI (after the oxidation of J with Bromine water). The results are given in the table 1.

2. Like the *Phaeophyceae* (whose iodine content was studied more closely) who have species with high iodine content (p. ex. *Laminaria*) and species with low iodine content (p. ex. *Fucaceae*), the *Rhodophyceae* can be subdivided into species rich with iodine (p. ex. *Phyllpohorae*, *Ptilotae*, *Trilliellae*) the last being in majority. The *Rhodophyceae* rich in iodine contain J in the same order as the local *Laminariae*.

3. Different species of *Rhodophyceae* differ in iodine content, so that it can be used as characteristic of the species. Such a parallelism in iodine content in different species of *Rhodophyceae* and *Phaeophyceae* is analogical with the parallelism of morphological characteristics of plants.

Moscow, 1934.