

УДК 582.26.419.2

ХИМИЯ МОРСКИХ ТРАВ**М. С. Дудкин, Г. Д. Лукина, И. В. Арешидзе**

Из морских трав наибольшее промышленное значение имеет zostера [1, 3, 4, 5, 10], которую применяют в качестве упаковочного материала.

Среди морских трав наиболее изучена zostера [1—5, 7, 8, 12, 15], менее — руппия, рдест [14].

Цель настоящей работы — изучить химический состав и основные биополимеры морских трав: zostеры морской (*Zostera marina* L.), собранной в Каркинитском заливе Черного моря, руппии спиральной (*Ruppia spiralis* L.) и рдеста гребенчатого (*Potamogeton pectiratus* L.), заготовленных на восточном берегу Григорьевского лимана на глубине 1—1,5 м.

Состав изученных морских трав приведен в табл. 1.

Таблица 1

Химический состав морских трав (в % на сухое вещество)

Травы	Зола	ЛГЛ	ТГЛ	Сырой протеин	Витамины		
					В ₁	В ₂	каротин
Зостера морская	19,20	22,30	27	11,31	1,13	0,22	0,63
Руппия спиральная	16,78	24,60	27	11,94	0,30	0,11	0,27
Рдест гребенчатый	13,90	23,00	23	14,00	1,26	0,75	0,20

Примечание: ЛГЛ и ТГЛ — легко- и трудногидролизуемые углеводы.

В состав зольных веществ входит большой набор макро- и микроэлементов, такие, как кальций, натрий (до 1%), железо — до 0,003% и др. Азотсодержащие биополимеры морских трав практически не исследованы. Азот представлен белковыми веществами (10,27—16,75%), но основная часть азота приходится на небелковые формы (15,62—24,30%) и труднорастворимый азот остатка (52,20—56,54%).

Фракционный состав белковых веществ приведен в табл. 2.

Содержание фракций азотистых веществ различно. Для zostеры характерно присутствие большого количества водорастворимых белков (альбуминов), для руппии и рдеста количество белков примерно одинаково. Для руппии характерно преобладание щелочерастворимых фракций.

Значительное количество альбуминов — наиболее усвояемых белков — свидетельствует о значительной кормовой ценности этой части сырья. Белковые вещества морских трав легко гидролизуются кислотами.

Распределение азотистых фракций в морских травах

Трава	Азот				
	водорастворимый	солеорастворимый	спирторастворимый	щелочорастворимый	труднорастворимый
Зостера морская	<u>0,44</u>	<u>0,24</u>	<u>0,10</u>	<u>0,24</u>	<u>1,00</u>
	24,3	13,25	5,52	13,25	55,2
Руппия спиральная	<u>0,32</u>	<u>0,22</u>	<u>0,09</u>	<u>0,36</u>	<u>1,08</u>
	16,75	11,51	4,71	18,85	56,5
Рдест гребенчатый	<u>0,30</u>	<u>0,22</u>	<u>0,08</u>	<u>0,30</u>	<u>1,02</u>
	13,39	10,0	3,69	13,39	50,0

Примечание. В числителе — в % к сухому веществу, в знаменателе — в % к общему азоту.

Гидролизаты азотистых веществ морских трав полноценны по аминокислотному составу. Содержание незаменимых аминокислот составляет 51—54%.

Полноценность белковых веществ определяется составом аминокислот и характером атакуемости под действием протеолитических ферментов. Ферментативный гидролиз проводили по методике Покровского и Ертанова [13] последовательным действием пепсина и трипсина.

Общей особенностью морских трав является преобладание в составе углеводсодержащих компонентов (50%). Зостера морская, произрастающая в Черном море, содержит кислый гетерополисахарид, строение и свойства которого подобны зостерину, выделенному Ю. С. Оводовым [15] из зостеры тихоокеанской. Другие полисахариды морских трав почти не изучены. Их исследование представляет интерес для выяснения биогенеза и определения путей использования морских трав.

Состав полисахаридов определяли методом последовательного экстрагирования отдельных компонентов (см. схему). Экстракцию проводили при постоянном перемешивании до отрицательной реакции по антрону. В каждом экстракте определяли содержание сухих веществ и полисахаридов. Путем гидролиза компонентов фракции и хроматографического анализа устанавливали молярные соотношения моносахаридов в гидролизатах.

Полисахаридные фракции каждого из экстрактов подвергали гель-фильтрации на сефадексе. Хроматографирование проводили на аналитических колонках с сефадексами марки g-75 и g-100.

Характер и число пиков при использовании различных марок сефадексов были одинаковы, но наиболее четкое разделение наблюдалось на колонках с сефадексом g-100. Результаты фракционирования стеблей рдеста гребенчатого приведены в табл. 3, 4.

Значительные количества полисахаридов приходится на долю фракции, выделенной раствором подкисленного оксалата аммония. Высокое содержание уоновых кислот в гидролизате фракции позволяет предположить наличие в ней кислых полисахаридов пектиноподобного характера.

Гель-фильтрация экстрактов показала содержание не менее трех фракций с различной молекулярной массой. Это закономерно, так как пектиновым веществам сопутствуют галактаны, арабаны.

При гидролизе отдельных пектиновых фракций, препаративно выделенных на колонках с сефадексом, выделена нейтральная фракция, содержащая только арабинозу и галактозу.

Схема фракционирования полисахаридов стеблей рдеста гребенчатого



Таблица 3
Содержание сухих веществ в выделенных фракциях

Фракция	Масса фракции, г	Содержание фракции, %
Экстракция смесью спирта + бензол (1:1) горячей водой $t=90^{\circ}\text{C}$	7,65	24,76
подкисленным оксалатом аммония	0,83	2,70
холодным 5%-ным КОН	3,74	12,11
Остаток после экстракции	1,75	5,53
	16,70	54,00

Таблица 4
Содержание полисахарида и молярные соотношения моносахаридов, полученные при гидролизе фракции

Экстракт	Содержание полисахарида в сырье, %	Моносахаридный состав гидролизатов фракций (молярные соотношения)						
		уроновые кислоты	галактоза	глюкоза	арабиноза	ксилоза	рамноза	рибоза
Вода	2,70	1,79	1,96	8,17	2,12	1,80	1,00	1,51
Оксалат аммония	12,11	8,91	2,00	1,83	1,00	2,18	2,41	—
Водный раствор 5%-ного КОН	5,53	1,0	Следы	1,13	1,44	2,71	—	—

Данные по моносахаридному составу отдельных пиков пектиновой фракции стеблей рдеста представлены в табл. 5.

Таблица 5

Моносахаридный состав пектиновых фракций, %

Фракция	Молярные соотношения сахаров				
	уроновые кислоты	галактоза	глюкоза	арабиноза	ксилоза
I	1,67	1,2	1,55	—	—
II	Следы	1,30	—	1,00	—
III	1,20	1,0	1,3	—	1,3

Хроматография водорастворимого полисахарида на сефадексе характеризует его гетерогенную природу (см. рисунок).

Данные по моносахаридному составу отдельных пиков приведены в табл. 6.

Таблица 6

Моносахаридный состав фракций, выделенных при гельфильтрации водорастворимого полисахарида, %

Фракции	Молярные соотношения сахаров						
	уроновые кислоты	галактоза	глюкоза	арабиноза	ксилоза	рибоза	рамноза
I	1,79	1,86	7,6	1,1	1,0	1,50	1,00
II	1,80	1,90	6,5	1,65	1,35	1,30	1,00
III	1,60	1,90	6,43	1,5	1,00	1,32	0,9

Данные гельфильтрации и гидролиза водной фракции свидетельствуют о наличии фракций, близких по составу, но отличающихся по молекулярным массам.

Большое содержание глюкозы в водорастворимом полисахариде и его фракциях позволило предположить наличие крахмала. С этой целью водный полисахарид подвергли амилолизу [9]. В исследуемом полисахариде определяли молярное соотношение моносахаридов до и после амилолиза (табл. 7).

Таблица 7

Моносахаридный состав водного полисахарида, подвергнутого амилолизу, %

Моносахара и кислоты	До амилолиза	После амилолиза
Галактоза	1,96	1,87
Глюкоза	8,17	4,00
Арабиноза	2,12	2,00
Ксилоза	1,80	1,70
Рибоза	1,51	1,28
Рамноза	1,00	1,00
Уроновые кислоты	1,70	1,80

На основании моносахаридного состава полисахарида и результатов амилолиза (глюкоза уменьшается на 50%), положительной качественной реакции с йодом, можно предположить, что в состав водорастворимых полисахаридов стеблей рдеста входит либо крахмал, либо крахмалоподобные продукты, хотя по данным Р. Г. Оводовой [15] в морских травах крахмал отсутствует.

В экстракте после амилолиза была обнаружена мальтоза.

Экстракцией 5%-ного КОН при комнатной температуре с последующим осаждением спиртом и диализом был получен щелочерастворимый полисахарид типа ксилана, гидролиз которого с последующей хроматографией показал наличие в нем уоновых кислот, ксилозы, галактозы, глюкозы и арабинозы в отношении 1 : 2, 71 : следы, 173 : 1,44 соответственно.

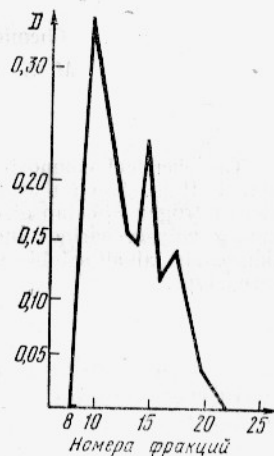
Выводы

1. Морские травы являются углеводсодержащим сырьем. Полисахариды зостеры представлены в основном кислым гетерополисахаридом — зостерином, структурным полисахаридом глюкозамом, аналогичным по строению клетчатке наземных растений.

Для рдеста гребенчатого характерно наличие пектиновых веществ, крахмалоподобного полисахарида и гемицеллюлоз типа ксилана.

2. Азотистые вещества морских трав представлены в основном труднорастворимыми формами. Белковые вещества полноценны по аминокислотному составу и характеризуются сравнительно низкой атакующестью протеолитическими ферментами.

3. Химический состав и характер основных биополимеров морских трав показали, что они могут быть использованы в качестве корма.



Гельфильтрация водорастворимого полисахарида.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

1. Виноградова Л. Г., Киреева М. С., Мартинсен Г. В. Нерыбные ресурсы океана.— В кн.: Биологические ресурсы водоемов и пути их реконструкции и использования. М., 1966, с. 3—9.
2. Калугина-Гутник А. А. Использование гидробиологических ресурсов Черного моря на корм сельскохозяйственным животным. Тезисы докладов и сообщений научно-экономической конференции «Растительные ресурсы Черного моря и перспективы их использования в сельском хозяйстве», Одесса, 1968, с. 24.
3. Кизеветтер И. В. Промысел и обработка морских растений в Приморье. Владивосток, 1966. 85 с.
4. Кизеветтер И. В., Грюнер В. С., Евтушенко В. А. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. Владивосток, Приморское книжное издательство, 1967. 373 с.
5. Киреева М. С. Состояние запасов морских водорослей и высшей растительности и их размещение в морях Советского Союза.— «Труды Всесоюзного совещания работников водорослевой промышленности», 1962, т. I. 215 с.
6. Кордюкова Е. А., Кизеветтер И. В. Морские травы Дальнего Востока. Владивосток, Приморское книжное издательство, 1953.
7. Куликова Н. М., Иванова И. К. Анатомоморфологическая характеристика *Zostera marina* из Севастопольской бухты.— «Биология моря», 1972, вып. 26, с. 133—143.
8. Куликова Н. М. Рост зостеры в районе Севастополя.— «Экологоморфологические исследования». Киев, «Наукова думка», 1970, с. 168—185.
9. Кожина И. С., Маматова Г. З. Исследование полисахаридов из стеблей *Alcea Nungsona*.— «Химия природных соединений», 1970, № 4, с. 397.
10. Морозова-Водяницкая Н. Донная растительность Черного моря и ее промысловое значение. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1936.
11. Миросников В. И. Зостера как промышленное сырье.— «Прикладная химия», 1940, т. XIII, с. 14.
12. Оводова Р. Г. Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата химических наук, 30 с.
13. Покровский А. А., Ертанов И. Д. Атакующесть белков пищевых продуктов протеолитическими ферментами *in vitro*.— «Вопросы питания», 1965, № 3, с. 38—44.

14. Погребняк И. И., Еременко Т. И. Об использовании макроскопических водорослей и водных растений лиманов Северо-Западного Причерноморья. Тезисы докладов и сообщений научно-экономической конференции. Одесса, 1968, с. 14.

15. Ovodov, Yu. S., Ovodova, R. G., Bondarenko, Krasikova, I. N. The pectic substances of Zosteraceae. Part IV, V, Pectinase digestion of zosterine. Carbohydr. Res. 18, 1971, p. 311—322.

Chemical composition of marine flowering plants

M. S. Dudkin, G. D. Lukina, I. V. Areshidze

SUMMARY

The chemical composition of certain flowering plants from the Black Sea is investigated. It is shown that they are rich in easily- and difficultly-hydrolyzed polysaccharides, nitrogen substances, vitamins, valuable micro- and macroelements. The fractionation of polysaccharides indicates that marine flowering plants contain a lot of pectin compounds: alkali-soluble substances of a xylan type and water-soluble substances of a starch type.
