



Технология переработки водных биоресурсов

Промысловые водоросли Белого и Чёрного морей прибрежных зон России: запасы, химический состав, строение, свойства полисахаридов, рациональное использование

А.В. Подкорытова¹, А.И. Усов², Н.В. Евсеева¹, А.Н. Рощина¹

¹ Всероссийский научно-исследовательский институт рыбного хозяйства и океанографии (ФГБНУ «ВНИРО»), Окружной проезд, 19, Москва, 105187

² Институт органической химии им. Н.Д. Зелинского РАН (ФГБНУ «ИОХ РАН»), Ленинский пр-т, 47, Москва, 119991

E-mail: podkor@vniro.ru

Цель: провести анализ опубликованных данных о распределении, запасах бурых и красных водорослей Белого и Чёрного морей, а также о химической структуре и свойствах полисахаридов и их использовании. Оценить эффективность химико-технологических исследований и их результатов.

Используемые методы: при подготовке обзора использованы наукометрические методы анализа литературы из базы данных РИНЦ, Scopus, а также приведены опубликованные результаты собственных исследований, в которых применены методы ИК спектроскопии, ядерного магнитного резонанса углерода-13 (¹³C-ЯМР) и стандартные методики.

Результат: представлен обзор научной литературы о распределении, запасах и использовании водорослей Белого и Чёрного морей прибрежных зон России. Приведены данные об исследованиях химического состава, технологических свойствах и химической структуре полисахаридов бурых водорослей Белого моря – *Fucus vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum*, а также *Gongolaria barbata*, *Ericaria crinita* Чёрного моря и красных водорослей *A. plicata* Белого моря и *Coccolytus brodiei* и *Phyllophora crispa* Чёрного моря.

Новизна: показано, что в альгинатах, полученных из цистозиры (*G.barbata*, *E.crinita*) содержится до 35% L-гулуруновой кислоты. Подтверждена химическая структура полисахарида из *Phyllophora crispa* как каппа-омега-каррагинана. Показана перспективность использования водорослевых остатков *A. plicata* после экстракции агара в качестве вторичного сырья, для получения микрокристаллической целлюлозы, наноцеллюлозы или аминокислотного гидролизата.

Практическая значимость: представленные данные о распределении запасов водорослей в российских прибрежных зонах Белого и Чёрного морей, рекомендуемом вылове (РВ), их химическом составе, а также о структуре и свойствах полисахаридов могут быть использованы для составления рекомендаций по регулированию промысла и планированию производства продукции.

Ключевые слова: водоросли, Белое и Чёрное моря, прибрежные зоны России, ИК спектроскопия,¹³C-ЯМР, альгинаты, фукоиданы, каппа-омега-каррагинан.

Commercial algae in the White and Black Seas of the Russia coastal zones: stocks, chemical composition, structure, properties of polysaccharides, rational use

Antonina V. Podkorytova¹, Anatolii I. Usov², Natalia V. Evseeva¹, Anna N. Roshchina¹

¹ Russian Federal Research Institute of Fisheries and Oceanography («VNIRO»), 19, Okruzhnoy proezd, Moscow, 105187, Russia

² N.D. Zelinsky Institute of Organic Chemistry RAS («IOС RAS»), 47, Leninskii pr., Moscow, 119991 Russia

Aim: To analyze published data on the distribution, stocks of brown and red algae in the White and Black Seas, as well as on the chemical structure and properties of polysaccharides and their use. Evaluate the effectiveness of chemical-technological research and its results.

Methods used: In preparing the review, science-metric methods of literature analysis from the databases of the RSCI, Scopus were used, as well as our own published research results, which used the methods of IR spectroscopy, carbon-13 nuclear magnetic resonance (¹³C-NMR) and standard methods.

Result: A review of the scientific literature on the distribution, stocks and use of algae in the White and Black Seas of the coastal zones of Russia are presented. Data on the study of the chemical composition, technological properties and chemical structure of polysaccharides from the White Sea brown algae – *Fucus vesiculosus* and *Ascophyllum nodosum*, as well as *Gongolaria barbata*, *Ericaria crinita* – Black Sea and red algae *A. plicata* of the White Sea and 2 species – *Coccolytus brodiei* and *Phyllophora crispa* of the Black Sea.

Novelty: Alginates from *Cystoseira* have been shown to contain about 35% L-guluronic acid. The chemical structure of the polysaccharide from *Phyllophora crispa* has been confirmed as kappa-omega-carrageenan. The prospect of using *A. plicata* residues after agar extraction and their processing as secondary raw materials to obtain microcrystalline cellulose, nanocellulose or amino acid hydrolyzate was shown.

Practical significance: The presented data on the distribution of algae stocks and the recommended yield (RY), their chemical composition, as well as the structure and properties of polysaccharides can be used to draw up recommendations for regulating fisheries and planning production.

Keywords: algae, White and Black Seas, coastal zones of Russia, IR spectroscopy, ¹³C-NMR, alginates, fucoidans, kappa-omega-carrageenan.

ВВЕДЕНИЕ

Водоросли-макрофиты прибрежных зон морей Европейской части России — ежегодно возобновляемый ресурс, без продукции которого уже не обходятся многочисленные промышленные и научные отрасли. Современный запас водорослей Белого моря представлен ламинариевыми, промысловый запас которых составляет около 295 тыс. т и фукусовыми — около 151 тыс. т. Рекомендуемый вылов (РВ) в настоящее время составляет ламинариевых водорослей — 34,0 тыс. т, фукусковых — 15,6 тыс. т сырой массы. Общий запас фукусковых водорослей на литорали Белого моря представлен не менее чем на 80% двумя видами: *Fucus vesiculosus* L. и *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis, которые являются доминантами в их биомассе. Промысловые запасы фукусов расположены вдоль Поморского и Карельского берегов и в Кандалакшском заливе, а также у Онежского, Терского берегов и у Соловецких о-вов. На этих участках добывают 60–100% от РВ фукусковых в Белом море. Промысел фукусов, как правило, не оказывает значительного влияния на состояние их ресурсов [Амелькина и др., 2022].

Наиболее добываемые и используемые из бурых водорослей — это ламинарии и фукусы, которые с 20-х гг. прошлого века перерабатывали сначала на получение йода, а затем маннита, альгината, БАД, косметических и других продуктов¹. Несмотря на действующий в настоящее время Архангельский водорослевый комбинат (АВК), сырьевые ресурсы Белого моря используются не в полной мере.

Бурые водоросли существенно отличаются по составу и содержанию химических веществ, а также их свойствам от компонентов других морских растений. При этом особые отличия имеют вещества углеводной природы. Кроме того, бурые водоросли, также как и водоросли, принадлежащие другим отделам и классам, синтезируют органические вещества не свойственные наземным растениям. Резервными материалами бурых водорослей являются низкомолекулярные углеводы — маннит и β -1,3–1,6-глюканы, называемые ламинаранами. В клеточных стенках и межклеточном пространстве бурых водорослей в процессе фотосинтеза накапливаются полисахариды в виде солей альгиновых кислот — альгинатов, фукоиданов и клетчатки. Альгиновые кислоты — это линейные биополимеры, молекулы которых построены из 1,4-связанных остатков β -D-маннурановой и α -L-гулурановой кислот [Painter, 1983; Усов и др., 1999; Подкорытова, 2005]. Альгинаты — соли альгиновой кислоты, применяются в различ-

ных отраслях, особенно в медицине, пищевой, текстильной и бумажной. Фукоиданы — сульфатированные полисахариды, главным моносахаридным компонентом которых является L-фукоза [Усов, Билан, 2009], также применяются в пищевой отрасли и медицине. В последние десятилетия исследователи и производители продукции уделяют повышенное внимание бурым водорослям не только порядка Laminariales, но и Fucales в связи с обнаружением в них биологически активных веществ (БАВ) широкого спектра действия [Усов и др., 1998; Bilan et al., 2004; Облучинская и др., 2020]. Поэтому химическая переработка бурых водорослей является важнейшим направлением их практического использования. При этом производство гидроколлоидов, медицинских, фармацевтических, пищевых продуктов, а также органических, минеральных удобрений и кормовых добавок осуществляется во всем мире в широком масштабе [Seaweed Resources ..., 1998; Подкорытова, 2005; Беседнова и др., 2015; Штильман и др., 2015; Подкорытова и др., 2017; Аминина и др., 2020; Usov et al., 2022]. В отдельных случаях при производстве альгинатов получают и маннит (маннитол), используемый в медицине в качестве подсластителя и лекарственного средства для снижения глазного давления при глаукоме, а также для снижения внутричерепного давления. Маннитол действует как осмотический диуретик и обладает антиоксидантным эффектом². Как медицинский препарат, маннитол вводится путём инъекции или ингаляции [Горинова и др., 2016; Энциклопедия ..., 2019].

При комплексной переработке бурых водорослей возможно также получение фукоидансодержащих экстрактов для производства из них пищевых продуктов, таких как напитки, БАД или химически чистых фукоиданов [Подкорытова и др., 2021]. Кроме того, съедобные бурые водоросли незаменимое сырьё, используемое для производства пищевых продуктов. Особое значение приобретает их использование в фармацевтике, косметике и особенно в медицине, так как исследованиями последних лет доказаны многочисленные медицинские эффекты применения альгинатов и фукоиданов [Church et al., 1989; Рыбалкина и др., 2014; Ariedea et al., 2017; Облучинская, 2005; Беседнова и др., 2015, 2021; Киселевский и др., 2022]. Исследованиями было доказано, что фукоидан и альгинат из бурой водоросли *Colpomenia sinuosa* (Mertens ex Roth) Derbès et Solier, а также их сочетание с витамином С вызывают апоптоз при раке толстой кишки [Al Monla et al., 2022].

С конца 90-х — начала 2000-х гг. проводятся регуляторные исследования запасов и распределения бурых

¹ <https://vodoroslionline.ru/>

² https://meduniver.com/Medical/Xirurgia/mannitol_v_anesteziologii.html?ysclid=ll3fdlzp89563824210

водорослей порядка Fucales в прибрежных зонах Белого моря, а также их химического состава. В настоящее время четыре вида фукусовых водорослей – фукус пузырчатый (*F. vesiculosus* L.), фукус зубчатый (*F. serratus* L.), фукус двухрядный (*F. distichus* L.) и аскофиллум узловатый (*A. nodosum* (L.) Le Jolis) являются промысловыми и ежегодно добываются для производства пищевой продукции и БАД. Систематические исследования показывают, что в фукусах, произрастающих в литоральных зонах Белого моря содержится комплекс БАВ, состоящих из альгиновой кислоты, фукоидана, ламинарана, белков, липидов, минеральных веществ, йода и других БАВ [Подкорытова и др., 2009; Боголицин и др., 2018]. При этом уделяется особое внимание сезонным изменениям химического состава водорослей и, особенно, таких как *F. vesiculosus* и *A. nodosum* (табл. 1).

Систематические исследования показали, что сумма органических веществ в фукусах представлена углеводами, белками и липидами. Содержание углево-

дов в среднем составляет 46–67% от суммы органических. В их составе на долю альгиновых кислот приходится для *F. vesiculosus* – 28,5–31,7%, *A. nodosum* – 30,2–36,7%, что позволяет их использовать в качестве сырья для производства альгината натрия или других солей альгиновой кислоты. Некоторую долю (16–17%) в составе углеводов занимают клетчатка, ламинаран и маннит (табл. 1).

Относительно йода в водорослях следует отметить, что по сравнению с содержанием этого важного в биологическом и медицинском отношении компонента в Laminariales, в Fucales его обнаруживается на целый порядок меньше (табл. 1). В количественном отношении йода в фукусах действительно мало, но для характеристики этих водорослей как источника органического и минерального йода вполне достаточно, так как суточная потребность в этом микроэлементе составляет 150–200 мкг/сут. При этом следует отметить, что содержание йода 0,02–0,04 г в 100 г сухого фукуса, соответствует содержанию

Таблица 1. Сезонные изменения химического состава водорослей порядка Fucales (*F. vesiculosus* и *A. nodosum*), произрастающих в прибрежных зонах Белого моря [Репина и др., 2004; Репина, 2005]

Table 1. Seasonal changes in the chemical composition of algae of the order Fucales (*F. vesiculosus* and *A. nodosum*) growing in the coastal zones of the White Sea [Repina et al., 2004; Repina, 2005]

Дата отбора проб	Содержание, % в расчёте на сухое вещество									Йода	
	Минеральных (зола), в-в	Органических в-в	в том числе						Белка, Nх6,25		Липидов
			Альгиновой к-ты	Фукоидана	Маннита	Ламинарана	Клетчатки	Липидов			
<i>F. vesiculosus</i>											
01.06.02	29,4±1,3	70,6	29,1±1,7	13,4±1,0	9,8±0,9	1,5±0,3	6,4±0,2	8,9±0,2	-	0,02	
15.06.02	21,0±1,1	79,0	29,4±1,2	-	8,5±0,6	1,5±0,3	7,7±0,3	-	-	0,02	
01.07.02	20,8±1,0	79,2	28,8±1,6	13,2±1,2	8,2±0,7	1,8±0,2	7,3±0,2	7,4±0,2	2,2±0,4	0,03	
15.07.02	23,8±1,6	76,2	28,6±1,2	-	7,6±0,4	1,8±0,2	-	-	2,9±0,2	0,03	
01.08.02	23,2±1,2	76,8	29,0±1,8	13,3±1,4	7,2±0,6	1,9±0,1	8,5±0,4	4,3±0,5	2,9±0,2	0,02	
15.08.02	22,7±1,0	77,3	31,5±2,0	-	6,4±0,5	1,9±0,1	-	-	2,6±0,2	0,02	
01.09.02	21,2±1,4	79,8	28,5±1,1	16,5±1,2	5,8±0,9	3,4±0,1	8,0±0,2	3,7±0,1	2,1±0,4	0,02	
15.09.02	21,2±1,1	78,8	29,2±1,2	-	6,2±1,1	3,4±0,1	8,7±0,2	-	-	0,02	
01.10.02	17,9±1,3	82,1	29,9±1,1	-	7,8±0,9	1,9±0,1	7,8±0,2	-	1,5±0,1	0,02	
<i>A. nodosum</i>											
01.06.02	21,5±1,1	78,5	30,4±1,4	10,4±1,3	6,6±1,1	2,0±0,1	6,5±0,2	8,8±0,1	-	0,04	
15.06.02	20,7±1,0	79,3	32,9±1,7	-	6,7±0,6	2,0±0,1	5,9±0,3	-	-	0,03	
01.07.02	23,8±1,2	76,2	33,0±1,8	10,4±1,1	6,7±1,0	1,8±0,2	6,6±0,3	7,4±0,2	1,3±0,3	0,04	
15.07.02	21,1±1,1	78,9	33,9±1,5	-	5,5±0,7	1,8±0,2	6,1±0,2	-	1,8±0,4	0,04	
01.08.02	17,7±1,3	82,3	31,5±1,3	11,0±1,2	6,3±1,0	2,7±0,3	6,5±0,2	5,0±0,4	2,3±0,2	0,04	
15.08.02	19,2±2,0	80,8	31,7±2,1	-	5,1±1,1	2,7±0,3	6,0±0,3	-	2,0±0,1	0,04	
01.09.02	16,2±1,1	83,8	32,2±1,6	11,5±1,0	6,2±0,7	5,5±0,1	6,6±0,3	4,1±0,1	1,8±0,3	0,04	
15.09.02	18,8±1,4	81,2	36,7±1,3	-	7,1±0,9	5,5±0,1	5,5±0,1	-	2,3±0,4	0,04	
01.10.02	18,2±1,4	81,8	33,3±1,3	-	5,9±1,0	2,0±0,1	-	-	-	0,04	

этого микроэлемента 3–5 мг в 100 г сырого. Очевидно (табл. 1), что наиболее ценными по содержанию йода (0,025–0,04%), из исследованных образцов, являются *F. vesiculosus* и *A. nodosum*, собираемые в период июня–июля.

Содержание белка в фукусах варьирует в широких пределах: от 3,7 до 8,9% сухого вещества. Результаты исследований аминокислотного состава белков фукусовых водорослей, произрастающих в прибрежной зоне Белого моря, представлены на рис. 1 [Рощина и др., 2022]. Поученные данные аминокислотного состава демонстрируют, что фукусы характеризуются полным набором незаменимых (НАК) и заменимых (ЗАК) аминокислот. Среди аминокислот преобладающими являются глутаминовая и аспарагиновая кислоты. Доминирующее их количество отмечено для *F. vesiculosus* 1260 и 910 мг/100 г, соответственно. Отмечено, что глутаминовой кислоты в *F. distichus* содержится около 1000 мг/100 г, а аспарагиновой кислоты – 600 мг/100 г. Количество НАК, содержащихся в протеинах фукусов, не велико и составляет для лизина, валина, метионина, фенилаланина, лейцина от 0,07 до 0,54 г/100 г.

Гистидин – незаменимая аминокислота для детей до 5-летнего возраста. В связи с этим очень важно чтобы гистидин присутствовал в достаточных количествах в рационе детей указанного возраста. Стоит отметить, что присутствие этих АК даже в таких микроколичествах вполне достаточно для употребления фукусовых водорослей в составе пищевых продуктов для нормального функционирования организма человека.

Для бурых водорослей характерно невысокое содержание липидов 0,1–3,0%, в состав которых входят триглицериды, ненасыщенные жирные кислоты (ЖК) и это, в основном, линоленовая и линолевая ЖК

[Хотимченко, 2003]. Количество липидов в фукусовых водорослях Белого моря также невелико и колеблется в пределах 1,3–2,9%, максимум их содержания приходится на начало августа для *F. vesiculosus* – 2,9%, для – *A. nodosum* – 2,3% (табл. 1). Опубликованные данные ЖК состава липидов *F. vesiculosus* и *A. nodosum*, собранных в прибрежной зоне Белого моря (табл. 2) показали, что они представлены 13-ю ЖК,

Таблица 2. Жирнокислотный состав липидов бурых водорослей порядка Fucales Белого моря

Table 2. Fatty acid composition of lipids from brown algae of the order Fucales, White Sea

Жирные кислоты	Содержание, % от общей суммы жирных кислот	
	<i>F. vesiculosus</i>	<i>A. nodosum</i>
14:0 (миристиновая)	11,851	9,220
16:0 (пальмитиновая)	12,869	14,872
16:1w7 (пальмитолеиновая)	1,450	2,320
18:0 (стеариновая)	1,586	1,553
18:1w9 (олеиновая)	38,517	44,838
18:2 (линолеадиновая)	не опр.	8,777
18:2w6 (линолевая)	8,190	1,701
18:3w3 (бетта-линоленовая)	не опр.	не опр.
18:3 (альфа-линоленовая)	1,371	не опр.
20:4w6 (арахидоновая)	4,049	7,255
22:1 (эруковая)	1,837	0,202
20:5w3 (эйкозапентаеновая)	9,692	3,054
22:6 (докозагексаеновая)	3,639	0,940
Прочие	8,742	5,268
ΣНасыщенные	27,225	26,478
ΣМононенасыщенные	43,122	48,574
ΣПолиненасыщенные	29,652	24,948

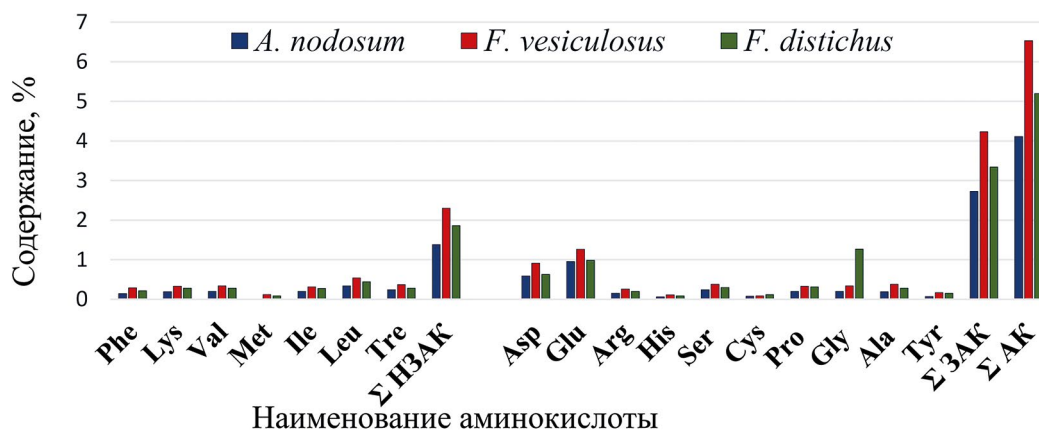


Рис. 1. Аминокислотный состав белка сушёной биомассы водорослей порядка Fucales, Белое море

Fig. 1. Amino acid composition of protein from dried biomass of Fucales algae, White Sea

в том числе эйкозатетраеновой (арахидоновой), эйкозапентаеновой, докозагексаеновой, а также миристиновой и пальмитиновой, что характеризует фукусы как возможный источник получения концентратов липидов (КЛ), содержащих биологически активные ЖК семейства омега-3. КЛ рекомендуется использовать при создании БАД, а также для их применения в косметических целях [Подкорытова, Рощина, 2021].

Наибольшее значение фукусы, как источник БАВ, приобрели после установления в них значительного содержания фукоидана до 16,6% (табл. 1). Высокое содержание фукоидана определяет социальную необходимость и экономическую целесообразность создания комплексной переработки водорослей. Исследования моносахаридного состава сушёной биомассы фукусов, проведённые в Институте органической химии им. Н.Д. Зелинского, показали наличие в их гидролизатах фукозы, маннозы, глюкозы и галактозы (табл. 3).

Результаты по содержанию фукозы дают основание рассчитывать количество в фукусах сульфатированного полисахарида – фукоидана (табл. 1). Его концентрация в фукусах оказалась довольно высокой и обеспечивала возможность количественного выделения и получения, как в виде его концентратов, так и в химически чистом виде после сложной обработки методами микро- и ультрамембранной фильтрации [Репина и др., 2004; Подкорытова, Рощина, 2021].

Биологическая активность фукоиданов и их свойства зависят от молекулярной массы, строения полисахарида и степени его сульфатирования. Строение фукоиданов, содержащихся в *A. nodosum*, *F. vesiculosus* и *F. distichus*, изучалось ранее в нескольких лабораториях и описано в литературе [Chevolot et al., 2001; Bilan et al., 2004; Билан и др., 2005; Usov et al., 2022]. Для характеристики структуры полисахаридов во многих случаях наибольшую информацию дают спектры ядерного магнитного резонанса углерода-13 (¹³C ЯМР). Однако суммарные фукоиданы, экстрагируемые из фукусов, как правило, имеют очень сложные и плохо разрешённые спектры. Только в редких случаях полную структуру фукоиданов можно получить путем химической модификации их производных, в первую очередь, с применением десульфатирования, что является довольно сложной задачей. Эта процедура подробно описана в статьях [Билан и др., 2005; Bilan et al., 2006], где водорастворимые полисахариды из *F. serratus* рекомендовано экстрагировать из биомассы фукусов водным раствором хлорида кальция при 85 °С. Полученный полисахаридный препарат (F) очищали фракционированием с помощью ионообменной хроматографии на ДЭАЭ-Сефацеле при элюировании водой и далее растворами хлорида натрия возрастающей концентрации. Выходы и составы четырёх полученных фракций представлены в табл. 4. Для структурного анализа авторами была выбрана фракция F₄, содержащая очищенный

Таблица 3. Моносахаридный состав биомасс бурых водорослей, собранных в прибрежной зоне Белого моря у Соловецких о-вов

Table 3. Monosaccharide composition of brown algae biomass collected in the coastal zone of the White Sea near the Solovetsky Islands

Наименование водоросли, дата сбора	Содержание, % от навески			
	Фукоза	Ксилоза	Глюкоза	Галактоза
<i>A. nodosum</i> , 18.08.2006 г.	8,3	1,5	2,7	0,7
<i>F. vesiculosus</i> , 20.08.2006 г.	12,0	1,1	2,0	1,1

Таблица 4. Выходы и состав фукоидановых фракций, полученных в результате ионообменной хроматографии суммарного полисахаридного препарата F из *Fucus serratus* [Билан и др., 2005]

Table 4. Yields and composition of fucoidan fractions obtained by ion-exchange chromatography of crude polysaccharide preparation (F) from *Fucus serratus* [Bilan et al., 2005]

Фракция	Выход, % от F	Нейтральные моносахариды, %					Сульфат, SO ₃ Na, %	Ацетат, CH ₃ CO, %
		Фукоза	Ксилоза	Галактоза	Манноза	Глюкоза		
F ₁	23,2	–	–	–	2,8	92,8	–	–
F ₂	2,6	35,3	10,2	2,1	4,0	3,3	14,8	0,7
F ₃	18,1	54,8	4,0	2,6	1,4	0,6	21,9	0,7
F ₄	43,9	46,6	1,5	1,6	–	–	31,8	1,1

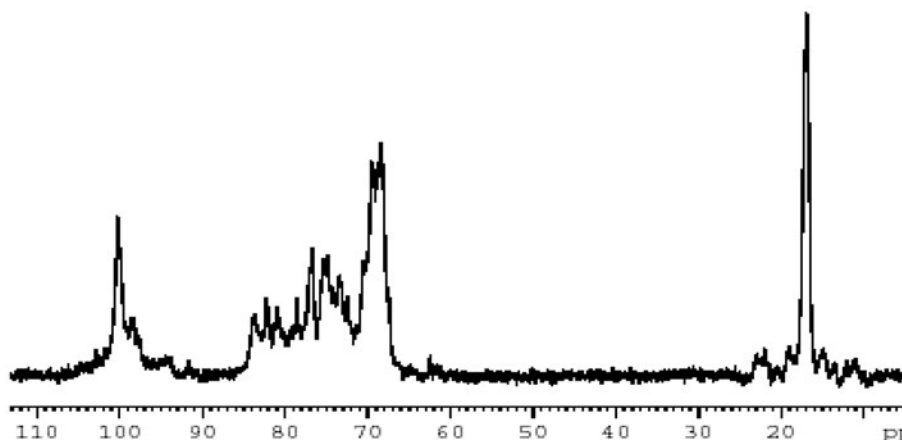


Рис. 2. Спектр ^{13}C -ЯМР природного фукоидана F_4 из *Fucus serratus* [Билан и др., 2005]

Fig. 2. ^{13}C NMR spectrum of natural fucoidan (F_4) from *Fucus serratus* [Bilan et al., 2005]

сульфатированный фукан (молярное соотношение фукозы и сульфата составляло примерно 1:1) и лишь следовые количества других моносахаридов.

Билан с соавторами в своей работе показали, что спектр ^{13}C -ЯМР полисахарида F_4 (рис. 2), подобно аналогичным спектрам других водорослевых фукоиданов, сложен и не может быть интерпретирован полностью. Присутствующие в спектре сигналы в области резонанса аномерных атомов углерода (97–102 м. д.), а также в области высоких полей (16,5–16,7 м. д.) были типичны для α -фукопиранозидов. Сигналы при 19–20 м. д. подтверждали присутствие в полисахариде O-ацетильных групп.

С целью упрощения структуры природного фукоидана авторы предложили провести несколько его химических модификаций, в результате которых были получены модифицированные полисахаридные препараты: десульфатированный (deS), дезацетилированный (deAc), а также наиболее модифицированный – десульфатированный и дезацетилированный (deSdeAc). Дезацетилирование было предложено проводить обработкой полисахаридов водным раствором аммиака. Для удаления сульфатных групп – сольволитическое десульфатирование (нагревание

пиридиниевой соли полисахарида в диметилсульфоксиде с добавкой метанола) [Усов и др., 1988]. Состав модифицированных полисахаридов в сравнении с природным фукоиданом F_4 представлен в табл. 5 [Билан и др., 2005]. Высокие значения оптического вращения фукоиданов deAc и deSdeAc соответствовали α -конфигурации остатков L-фукопиранозы в этих полисахаридах.

Спектр ^{13}C -ЯМР десульфатированного и дезацетилированного полисахарида (deS deAc) (рис. 3) оказался более разрешённым. Спектральные данные свидетельствуют о том, что десульфатированный и дезацетилированный фукоидан содержит в своём составе, главным образом, структуры, которые представляют собой цепь из чередующихся 3- и 4-связанных остатков фукозы. При этом 3-связанные остатки фукозы дополнительно гликозилированы трифукозидными фрагментами по положениям 4. Кроме того, в составе исследуемого фукоидана присутствует небольшое количество фрагментов, соответствующих структуре, построенной из 1 → 4-связанных α -L-фукопиранозных остатков.

Таким образом, десульфатированный и дезацетилированный фукоидан из *F. serratus* имеет в своём

Таблица 5. Состав и величины оптического вращения природного фукоидана (F_4) и его химически модифицированных препаратов (deAc, deS, deSdeAc) (мол. %) [Билан и др., 2005]

Table 5. Composition and optical rotation of natural fucoidan (F_4) and its chemically modified preparations (deAc, deS, deSdeAc) [Bilan et al., 2005]

Образец	Фукоза	Ксилоза	Галактоза	Сульфат	$[\alpha]_D^{20}$ (вода)
F_4 -природный	49	2	1	48	n.d.
deAc	47	2	3	48	-135,0 (c=1,0)
deS	61	15	17	7	n.d.
deSdeAc	55	20	20	5	-105,9 (c=0,6)

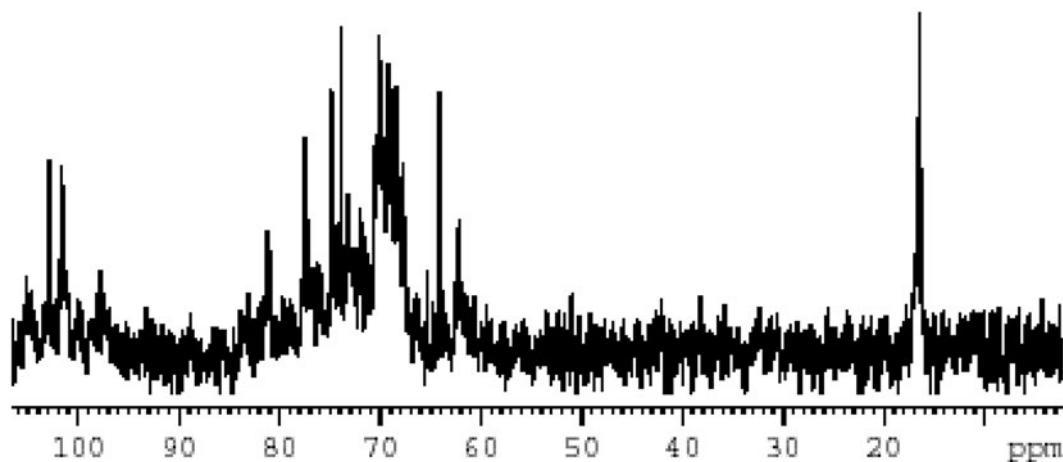


Рис. 3. Спектр ^{13}C -ЯМР десульфатированного и дезацетилированного фукоидана (deSdeAc) [Билан и др., 2005]
Fig 3. ^{13}C -NMR spectrum of desulfated and deacetylated fucoidan (deSdeAc) [Bilan et al., 2005]

составе линейную цепь из 1 → 3- и 1 → 4-связанных остатков α-L-фукопиранозы, в которой часть 3-связанных остатков (~50%) дополнительно гликозилирована по положениям 4 трифукозидными фрагментами. Спектральные данные, полученные для десульфатированного и дезацетилированного фукоидана из *F. serratus*, также позволили авторам обнаружить сигналы 3,4-дизамещенных остатков α-L-фукопиранозы. Анализ спектральных данных дезацетилированного фукоидана из *F. serratus* показал, что сульфатные группы в полисахариде локализованы. Было показано, что практически все положения как 3-, так и 4-связанных остатков фукозы могут нести сульфатные группы. В то же время только часть концевых не восстанавливающих остатков (~50%) сульфатирована по положениям 2. Установлено, что сульфатные группы могут занимать положения 4 части 3-связанных, а также части концевых не восстанавливающих остатков фукозы. Также было показано, что сульфатные группы отсутствуют в 3,4-дизамещенных и некоторых концевых не восстанавливающих остатках фукозы. Полисахарид, выделенный из *F. serratus*, отличался по нескольким параметрам от описанных ранее фукоиданов. Во-первых, хотя в составе его молекул также обнаружены чередующиеся 3- и 4-замещенные остатки α-L-фукопиранозы, количество 1 → 4-связей несколько превышает количество 1 → 3-связей. Во-вторых, полисахарид является разветвленным: одна точка разветвления приходится примерно на каждый его гептасахаридный фрагмент. Боковые ответвления представляют собой, главным образом, трифукозидные фрагменты, гликозилирующие по положению 4 в 3-связанных остатков фукозы главной цепи. Кроме того, в виде боковых ответвлений в составе фукоидана могут присутствовать короткие цепи (1 → 4)-b-кси-

лана. Согласно результатам метилирования, часть боковых цепей может присоединиться к основной цепи также по положениям 2. Таким образом, углеводная часть исследуемого фукоидана может быть представлена структурами, случайным образом распределёнными в составе его молекул. Сульфатные группы в природном полимере присоединены в основном по положениям 2, иногда по положениям 4 фукозных остатков. При этом примерно каждый фукозный остаток сульфатирован, хотя как дисульфатированные, так и несульфатированные остатки также могут входить в состав полисахарида. Наконец, природный фукоидан ацетилирован, и ацетильные группы занимают положения 4 и 3 в соотношении примерно 7:3 [Билан и др., 2005].

В целом все приведённые публикации показывают, что структурной особенностью фукоиданов, выделяемых из фукусовых водорослей (порядок *Fucales*), является лежащая в основе молекулы цепь из чередующихся 3- и 4- связанных остатков α-L-фукопиранозы, при этом для большинства полисахаридов были предложены линейные структуры. Однако из водоросли *A. nodosum* был выделен высококорветвлённый фукоидан, в котором, количество 1 → 3 связей превышало количество 1 → 4 связей, а единичные или, состоящие из нескольких фукозных остатков ответвления, присоединены по положениям 2 основной цепи [Usov et al., 2022].

Сумма описанных результатов исследований является обоснованием для разработки рекомендаций по использованию фукусовых водорослей в качестве сырья при получении фукоиданов и альгинов, а также применения полисахаридов как пищевых добавок и энтеросорбентов, а йодсодержащих продуктов, как БАД, для ликвидации йододефицита и других проблем.

В прибрежных зонах Чёрного моря (зона Российской Федерации) произрастает более 74 видов морских растений, в том числе 10 видов бурых, 42 – красных, 22 – зелёных водорослей и морские травы [Калугина-Гутник, 1975; Мильчакова, 2001, Milchakova, 2011].

В северо-восточной части Чёрного моря промысловыми являются бурые водоросли цистозира (*Gongolaria barbata* (Stackhouse) Kuntze (= *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh), *Ericaria crinita* (Duby) Molinari et Guiry (= *Cystoseira crinita* Duby)). Цистозира распространена практически по всей прибрежной зоне Чёрного моря, но промысловые скопления приурочены к материковой части Краснодарского края. Цистозира – самая крупная бурая водоросль в Чёрном море, средняя длина кустов составляет 60–70 см. Произрастает на глубинах от 0,5 до 10 м. У Большого Утриша (Абрауский п-ов) вблизи г. Анапа отмечена наибольшая биомасса цистозиры (8,8 кг/м²) на глубине 1 м. На твёрдых каменистых и скалистых грунтах цистозира образует обширные плотные заросли [Блинова, 2007]. Продолжительность жизненного цикла цистозиры 8–10 лет, но может достигать и 15-ти [Калугина-Гутник, 1975].

Исследования состояния промыслового запаса цистозиры в период 2010–2015 гг. показали, что её ассоциации поселяются вдоль всего Кавказского промыслового района и приурочены к мелководной прибрежной зоне до глубины 15 м. Общий запас *E. crinita*, растущей от уреза воды до глубины 3–5 м черноморского побережья, составляет 81,5 тыс. т. Запас *G. barbata*, растущей на глубине более 5 м, оценивается в 57,6 тыс. т [Афанасьев, 2008]. Запасы цистозиры

на кавказском шельфе составляют по средним расчётным данным около 85 тыс. т [Вилкова, 2005], что на порядок ниже, чем 30 лет назад [Калугина-Гутник, 1975]. Согласно расчётам других авторов, запасы цистозиры у берегов Кавказа достигают 281,2 тыс. т, а её рекомендуемый вылов оценивается в 15 тыс. т или до 30–50% биомассы на определённых участках [Афанасьев, 2004; 2005]. Промысловый запас цистозиры на северо-восточном шельфе Чёрного моря в последнее десятилетие колеблется в пределах 75,3–102,2 тыс. т. В связи с низкой востребованностью цистозиры её РВ не превышает 100 т сырой массы. В случае необходимости возможно увеличение объёмов добычи цистозиры (РВ) до 7,5 тыс. т [Саенко, Марушко, 2014; 2017].

До настоящего времени ресурсы водорослей Чёрного моря практически не используются, а многие, относящиеся к порядку Fucales, с химической точки зрения исследованы недостаточно. Поэтому в разные периоды 2000-х гг. проведены исследования углеводного состава биомассы цистозиры, изучение безопасности и установление влияния экологических факторов на качественный и количественный состав биологически активных компонентов, а также разработки рекомендаций по её использованию.

Безопасность сырья, определяемая не только по микробиологическим показателям, но и по содержанию в нём тяжёлых металлов, является одним из важнейших факторов, определяющих его использование. При благоприятных экологических показателях окружающей среды тяжёлые металлы в очень небольших количествах присутствуют в тканях макрофитов и поэтому относятся к микроэлементам.

Таблица 6. Содержание токсичных элементов в водорослях *G. barbata* и *E. crinita* Чёрного моря

Table 6. Content of toxic elements in algae *G. barbata* and *E. crinita*

Вид водоросли	Место отбора пробы	Содержание токсичных элементов, мг/кг			
		кадмий	свинец	мышьяк	ртуть
<i>E. crinita</i>	п. Джубга, 3 м	0,8	7,2	0,1	0,1
	Судакский залив, 1 м	0,6	10,6	0,1	0,1
	п. Шепси, скал. гряда, 5–6 м	1,2	12,4	0,1	0,1
	Голубая бухта № 2, 2–7 м	0,5	4,32	0,1	0,1
	Голубая бухта № 1, 2–7 м	0,1	0,5	<0,1	<0,1
<i>G. barbata</i>	п. Джубга, 3 м	0,7	5,2	0,05	0,1
	Судакский залив, 1 м	0,6	8,2	0,1	0,1
	п. Шепси, скал. гряда, 5–6 м	1,1	11,2	0,1	0,1
	Голубая бухта № 2, 2–7 м	0,4	4,1	0,1	0,1
	Голубая бухта № 1, 2–7 м	0,1	0,5	<0,1	<0,1
ПДК по ТР ТС 021/2013		1,0	0,5	5,0	0,5

В общем виде убывающий ряд концентрации элементов в водорослях выглядит следующим образом: Fe>Mn>Zn>Cu>Pb>Ni>Co>Cd. Аккумуляция металлов водорослями, в данном случае цистозирой, обусловлена высоким содержанием в них полисахаридов, для которых свойственны ионообменные процессы [Подкорытова, 2005; Подкорытова и др., 2009]. Результаты исследований содержания токсичных элементов в образцах цистозеры, представлены в табл. 6 [Подкорытова, Вафина, 2013].

Ртуть, из всех рассмотренных элементов, является наиболее токсичным. Под воздействием анаэробных организмов она переходит в высокотоксичные жирорастворимые соединения метил- и диметилртути, которые способны концентрироваться в живых организмах и передвигаться по пищевым цепям. В концентрации 0,55 мг/л в среде обитания ртуть угнетает жизнедеятельность водорослей и вызывает их гибель, поскольку она легко связывает сульфидные группы белков, что ведёт к инактивации ферментов [Скрипник и др., 1982]. Анализ содержания тяжёлых металлов в цистозире, произрастающей в прибрежных зонах Чёрного моря, показал, что количество ртути в образцах цистозеры не превышает нормативных показателей (не более 0,5 мг/кг) в соответствии с ТР ТС 021/2011³. Содержание мышьяка также не превышает предельно допустимых норм (ПДК). Во всех зонах эти показатели находятся на одном уровне (табл. 6). Однако содержание кадмия и свинца в цистозире превышает предельно допустимые нормы. В образцах цистозеры, собранных у п. Шепси, обнаружено содержание кадмия 1,1–1,2 мг/кг. В образцах, собранных во всех районах, за исключением Голубой бухты, обнаружено превышение содержания свинца в 8,2–24,8 раза. Такие результаты исследований показывают, что все обозначенные места сбора *G. barbata* и *E. crinita* в Чёрном море, указанные в табл. 6, являются не вполне благоприятными с экологической точки зрения. При использовании такого сырья нужно проводить дополнительную обработку водорослей для снижения риска интоксикации организма человека продуктами переработки. Рекомендовано использовать такие водоросли только для производства полисахаридов, в технологическом процессе которых предусмотрена их обработка в растворах сильных кислот, что приводит к удалению тяжёлых металлов и радионуклидов [Подкорытова, Вафина, 2013].

Накопление токсичных элементов водорослями является их откликом на геохимические условия мор-

ской среды [Христофорова, Чернова, 2005]. Поэтому растительные организмы можно использовать и в качестве индикаторов загрязнения тяжёлыми металлами морской среды. Полученные данные позволяют выявлять участки, где можно добывать экологически чистое сырьё. Следовательно, эти результаты можно использовать не только для оценки гигиенического состояния водорослей, но и для оценки изменений экологической ситуации в районах их обитания.

Исследования образцов цистозеры, собранных в Анапской прибрежной зоне Чёрного моря у мыса Б. Утриш, показали, что в период с мая по июль химический состав цистозеры претерпевает заметные изменения. А именно, общее содержание органических веществ увеличивается, минеральных – уменьшается, что является закономерным процессом. От мая к июлю в обоих видах цистозеры содержание азотистых веществ и маннита изменяется мало, а содержание йода стабильно и составляет 0,01% (табл. 7) [Подкорытова, Вафина, 2013].

По составу нейтральных моносахаридов цистозера аналогична типичным представителям порядка Fucales (см. табл. 3). Результаты исследований моносахаридного состава сушёной биомассы цистозеры показали его стабильность с незначительными количественными отклонениями. Судя по содержанию глюкозы, количество ламинарана во всех образцах невелико и составляет 2–3% (табл. 8). Однако даже такое его количество значительно повышает ценность цистозеры как источника ламинарана – низкомолекулярного β-1,3–1,6-D-глюкана, повышающего резистентность организма к бактериальным, вирусным, грибковым, паразитарным инфекциям. Ламинараны применяют в качестве стимуляторов при вторичных иммунодефицитах, т. к. эти полисахариды активируют антиинфекционную защиту [Энциклопедия..., 2019].

Содержание фукоидана и альгиновой кислоты заметно увеличивается. Эти показатели, вероятно, зависят от вида цистозеры (табл. 7), так как *G. barbata* отличается от *E. crinita*, более высоким содержанием этих полисахаридов. Концентрация полисахаридов в биомассе черноморских водорослей приближается, но не превосходит таковое в более традиционных источниках фукоидана, таких как *A. nodosum* и *F. vesiculosus*, произрастающих в Белом море (см. табл. 1).

Таким образом, установлено, что образцы цистозеры двух видов аналогичны по химическому составу. Они содержат около 18–19% маннита, 6–12% фукоидана, что характеризует эти водоросли как качественное сырьё для получения указанных углеводов, обладающих высокой биологической активностью.

³ ТР ТС 021/2011. Технический регламент Таможенного союза//О безопасности пищевой продукции/ от 9 декабря 2011 года N 880 (с изменениями на 14 июля 2021 года), 173 с.

Таблица 7. Химический состав *G. barbata* и *E. crinita*, собранных в период 2006–2009 гг. у мыса Б. Утриш (прибрежная зона Чёрного моря на участке Новороссийск–Анапа), глубина сбора 5–6 м

Table 7. Chemical composition of *G. barbata* and *E. crinita* collected in the period 2006–2009 at Cape B. Utrish (coastal zone of the Black Sea in the Novorossiysk-Anapa section), collection depth 5–6 m

Наименование водоросли, месяц сбора	Содержание, в % сухого вещества						
	Органических	Азотистых, Nх6,25	Маннита	Фукоидана	Альгиновой к-ты	Йода	Минеральных
<i>G. barbata</i> , май	71,2	6,9	19,8	6,6	22,7	0,01	28,8
<i>E. crinita</i> , май	67,3	5,1	18,1	6,5	24,6	0,01	32,7
<i>G. barbata</i> , июль	77,9	5,9	18,1	12,4	28,9	0,01	22,1
<i>E. crinita</i> , июль	76,8	6,8	18,7	9,0	27,8	0,01	23,2

Таблица 8. Состав моносахаридов и содержание ламинарана в биомассе образцов бурых водорослей *G. barbata* и *E. crinita*, собранных в прибрежной зоне Чёрного моря, Б. Утриш

Table 8. The composition of monosaccharides and the content of Laminaran in the biomass of brown algae *G. barbata* and *E. crinita*, collected in the coastal zone of the Black Sea, B. Utrish

Наименование водоросли, период сбора	Содержание, % от навески				
	Моносахариды				Полисахариды
	Фукоза	Ксилоза	Глюкоза	Галактоза	Ламинаран
<i>G. barbata</i> , 29.08.2006 г.	6,9	1,7	2,7	2,7	3,0
<i>E. crinita</i> 8.08.2006 г.	5,8	1,6	2,7	2,6	2,0

В процессе исследования структуры и свойств фукоиданов было установлено, что образцы цистозир *G. barbata* и *E. crinita* аналогичны по составу моносахаридов. В связи с этим было выдвинуто предположение, что цистозира содержит фукоиданы, аналогичные по их структуре и свойствам. Это предположение подтверждено исследованиями структуры фукоиданов методом ^{13}C ЯМР, результаты которого показали, что типичный спектр не фракционированного фукоидана из *G. barbata* (рис. 4) построен преимущественно из

остатков α -L-фукопиранозы. Полученные результаты не противоречат данным, описанным в обзоре [Усов, Билан., 2009].

Суммарные препараты фукоиданов обычно гетерогенны по заряду и моносахаридному составу молекул. Для характеристики этой гетерогенности два препарата фукоиданов, выделенных соответственно из *G. barbata* и *E. crinita*, разделяли на фракции с помощью анионообменной хроматографии и анализировали ^{13}C ЯМР (рис. 5).

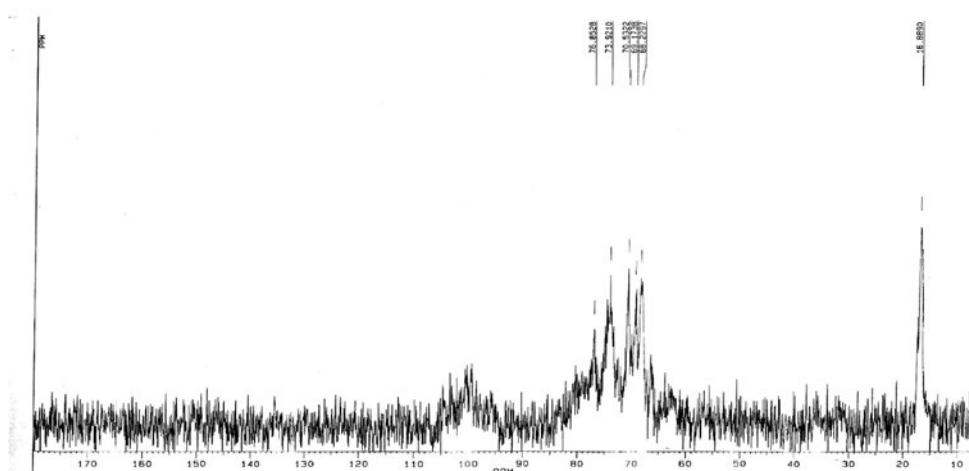


Рис. 4. Спектр не фракционированного фукоидана из *G. barbata*

Fig. 4. Spectrum of unfractionated fucoidan from *G. barbata*

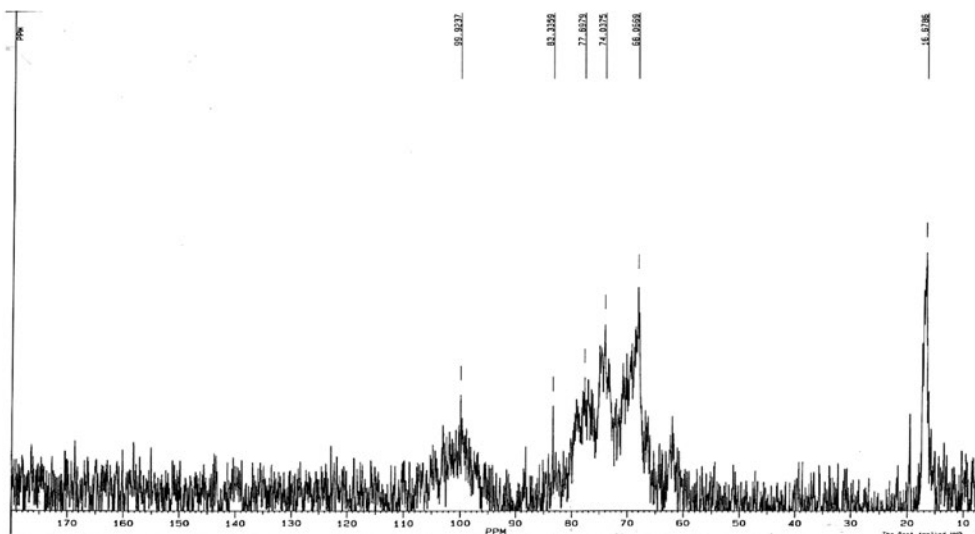


Рис. 5. Спектр нефракционированного фукоидана из *E. crinita*
 Fig. 5. Spectrum of unfractionated fucoidan from *E. crinita*

Состав полученных фракций (рис. 4, 5) подтвердил большое сходство этих полисахаридов по их поведению в условиях хроматографического разделения. По мере увеличения ионной силы элюента с колонки вымывались более сульфатированные фракции, в которых уменьшалось содержание минорных моносахаридов, а содержание фукозы возрастало. Главные фракции в обоих случаях были получены при элюции 1,5 М растворами NaCl. Очевидно, что хроматографическое разделение до получения более однородных фракций должно предшествовать структурному анализу выделенных водорослевых фукоиданов для установления идентичности структур, как это показано в известных примерах [Chevolot et al., 2001; Bilan et al., 2010]. Обе цистозире Чёрного моря также характеризуются достаточно высоким содержанием альгиновой кислоты (22,7–28,9%) (табл. 7). Выход альгината натрия в среднем составил: для *E. crinita*, собранных

в июне 18,0–20,2%, а для *G. barbata* августовского сбора 17,0–20,6%, что является важнейшей технологической характеристикой обеих цистозир (табл. 9).

Если говорить о химической характеристике альгинатов (табл. 9), то содержание золы в них колеблется в пределах 18–20%, что зависит от технологии его получения, но не от источника. Вязкость 0,2%-х водных растворов альгинатов натрия и молекулярная масса биополимера (ММ) находятся в пределах средних показателей, что характеризует гидроколлоиды из цистозире как полноценный загуститель и стабилизатор пищевых систем.

Исследование структуры альгината из цистозире проводили в ИОХ им. Д.И. Зелинского РАН методом ¹³C-ЯМР с применением спектрометра Bruker AM-300 для 2%-х растворов полисахаридов в D₂O при 333 К [Усов, 1999]. Расчёт по данным спектра позволил установить наличие в образце альгината из цисто-

Таблица 9. Физико-химическая характеристика альгинатов, полученных из образцов цистозире, собранных в разные периоды в прибрежных зонах Чёрного моря

Table 9. Physical and chemical characteristics of alginates obtained from samples of *Cystoseira* spp., collected in different periods in the coastal zones of the Black Sea

Вид водоросли, дата сбора	Выход альгината	Содержание золы, % (сух. в-ва)	Характеристика 0,2%-ного водного раствора альгината		ММ*, кДа	Содержание урановых кислот		Соотношение урановых кислот, М/Г
			Вязкость, $\eta \times 10^{-3}$ Па с	Цвет		D-манну-роновая	L-гулу-роновая	
<i>E. crinita</i> , 05.07.05 г.	18,0–20,2	20,3	9,5	Светло-коричневый	122	–	–	
<i>G. barbata</i> , 05.08.05 г.	17,0–20,1	18,5	7,95	Светло-коричневый	108	64,2	35,8	1,8

Примечание: * ММ – молекулярная масса биополимера (альгината натрия).

зиры 64,2% D-маннуровой кислоты и 35,8% L-гулуруновой кислоты (рис. 5). Соотношение уруновых кислот M/G=1,8 рассчитали из соотношения интенсивностей сигналов, относящихся к гликозилированным атомам углерода M-4 и G-4 [данные ранее не опубликованы].

Полученные результаты показали, что альгинаты из цистозеры содержат в своём составе L-гулуруновой кислоты 35,8%. В связи с этим они могут быть высокоэффективными абсорбентами тя-

2007; Михайлова, 2019; Подкорытова, Игнатова, 2022; Guiry, Guiry, 2023⁴].

Промысловые красные водоросли акваторий морей Европейской части России представлены одним видом – *A. plicata*. Анфельция Белого моря с начала 30-х 20 века активно использовалась в России (на АВК) для промышленного производства агара и до настоящего времени рассматривается как основное отечественное сырьё.

Агар – гелеобразующий полисахарид нерегуляр-

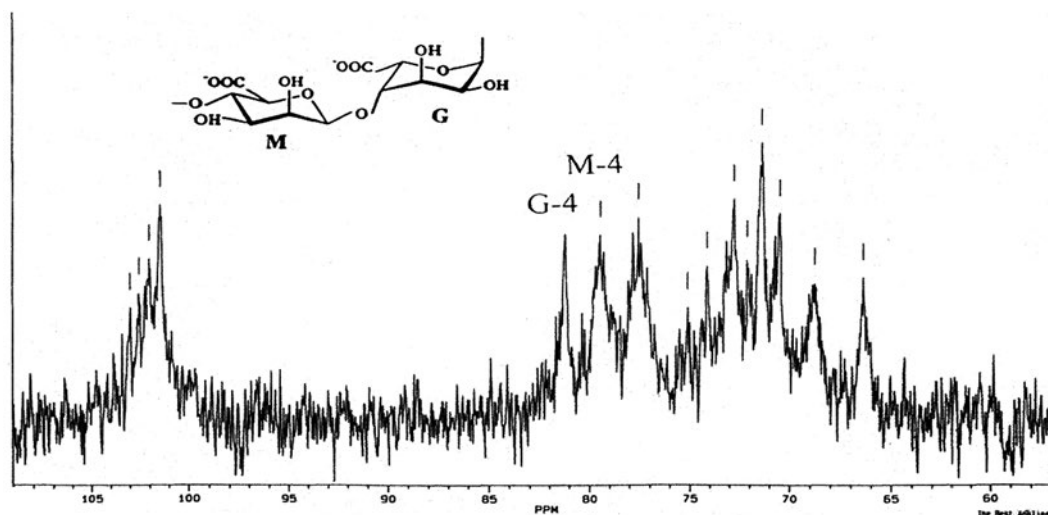


Рис. 6. Спектр ¹³C-ЯМР альгината натрия, выделенного из биомассы черноморской цистозеры

Fig. 6. ¹³C-NMR spectrum of sodium alginate isolated from of biomass of the Black Sea *Cystoseira*

жёлых металлов и радионуклидов и использованы для производства биологически активных добавок к пище (БАД) абсорбционного действия [Подкорытова, 2023].

Кроме бурых водорослей в Белом и Чёрном морях произрастают красные водоросли, обладающие уникальным полисахаридным составом [Усов, 1985; Usov, 2011]. В Белом море обнаружено значительное количество видов красных водорослей, содержащих гелеобразующие полисахариды и другие биологически активные вещества – это *Ahnfeltia plicata* (Hudson) Fries, *Furcellaria lumbricalis* (Hudson) Lamouroux, *Coccotylus truncatus* (Pallas) Wynne et Heine, *Chondrus crispus* Stackhouse, *Mastocarpus stellatus* (Stackhouse) Guiry, а также виды *Polyides rotunda* (Hudson) Gaillon, *Cystoclonium purpureum* (Hudson) Batters, *Fimbrifolium dichotomum* (Lepechin) Hansen, *Palmaria palmata* (L.) Weber et Mohr, *Ceramium rubrum* C. Agardh, *Ptilota gunneri* Silva, Maggs et Irvine, *Odonthalia dentata* (L.) Lyngbye, *Phycodrys rubens* (L.) Batters [Возжинская, 1986; Блинова,

ного строения, гидрофильный, ограниченно набухающий коллоид, состоящий из агарозы и сульфатированного галактана. Микробиологический агар и агароза, которые получают из анфельции, необходимы для исследований в биохимии, иммунохимии, молекулярной биологии, микробиологии и для получения антибактериальных препаратов.⁵ Промысловые запасы *A. plicata* в Белом море к настоящему времени истощены и её активный лов запрещён. При этом сбор штормовых выбросов анфельции, представляющих собой полноценное сырьё для производства гелеобразователей, разрешён и неограничен [Глубоковский и др., 2012; Подкорытова и др., 2016].

Важнейшие биотехнологические характеристики красных водорослей, в том числе произрастающих

⁴ Guiry, M.D., Guiry, G.M. 2023. AlgaeBase. World-wide electronic publication, National University of Ireland, Galway. <https://www.algaebase.org>

⁵ Подкорытова А.В., Кадникова И.А., Кушева О.А., Соколова В.М., Суховерхов С.В. 2002. Способ получения высокоочищенного агара и агарозы из красной водоросли анфельции тобучинской. Патент РФ. БИПМ № 27.

в прибрежных зонах Белого моря, а также возможность их использования в качестве источников биологически активных веществ для медицины и фармацевтики описаны в недавно опубликованной статье [Подкорытова, Игнатова, 2022]. Дополнительные исследования био- и технохимических характеристик *A. plicata* являются актуальной задачей, решение которой позволит выявить новые перспективные направления рационального использования этого ценного сырья.

В последние годы рыбохозяйственная и другие отрасли России демонстрируют возрастающий интерес к красным водорослям-агароносам, но, несмотря на это, уровень освоения штормовых выбросов анфельции в прибрежных зонах Белого моря, достигающих 1000 т/год, не увеличивается. Данный факт, а также отсутствие надлежащей практики сбора штормовых выбросов и технологии производства высококачественного агара позволяют отнести анфельцию к недоиспользуемым видам ценного отечественного сырья [Подкорытова и др., 2016].

На важнейшую технологическую характеристику такую, как выход агара из анфельции, а также его качество отрицательно влияют посторонние примеси в воздушно-сухой биомассе неорганического и орга-

нического происхождения, от которых следует избавиться в процессе её предобработки. При этом количество посторонних примесей в анфельции в большой степени зависит от тщательности промывки водорослей морской или пресной водой после их сбора. Как было установлено И.В. Кизеветтером с коллегами [1981], лучшие результаты даёт промывка сырья в пресной воде. Исследованные образцы *A. plicata*, собранные в различных прибрежных зонах Белого моря содержали от 13,5 до 26,3% посторонних примесей органического и неорганического происхождения, включая раковины двустворчатых и брюхоногих моллюсков, другие виды водорослей, а также ил, песок (табл. 10).

Результаты анализа химического состава образцов *A. plicata* показали, что они различаются по содержанию минеральных веществ, белка, агара и флоридного крахмала. При этом содержание агара по данным моносахаридного состава гидролизатов биомассы анфельции колеблется в пределах 41,8–52,8% (табл. 11).

Результаты исследования моносахаридного состава биомассы *A. plicata* показали, что в галактане содержится 3,6-ангидрогалактоза и галактоза, молярное отношение которых (А/Г) изменяется в диапазо-

Таблица 10. Содержание и характеристика посторонних примесей в *A. plicata*, собранной из штормовых выбросов Белого моря, в период 2016–2018 гг.

Table 10. Content and characterization of extrinsic impurities in *A. plicata* collected from storm discharges into the White Sea during 2016–2018

Наименование водорослей	Посторонние примеси, %	Характеристика основных посторонних примесей
Сорокская губа, август 2016 г.	13,5	Песок, ракушки, мелкие камни, другие виды водорослей
Онежская губа, октябрь 2017 г.	26,3	
Соловецкие о-ва, сентябрь 2018 г.	18,4	Обильный налёт ила, песок, ракушки, мелкие камни, другие виды водорослей

Таблица 11. Химический состав *A. plicata*, собранной из штормовых выбросов в прибрежных зонах Белого моря [Подкорытова и др., 2019]

Table 11. Chemical composition of *A. plicata* collected from storm emissions in the coastal zones of the White Sea [Podkorytova et al., 2019]

Период и место сбора анфельции	Содержание, % к сухому веществу						
	Минеральные вещества	Белок (N×6,25)	Полисахариды				
			Агар*	Клетчатка	Флоридный крахмал	Ксиланы	Маннаны
Сорокская губа, август, 2016 г.	11,27	22,27	48,94	10,51	7,04	0,58	0,49
Соловецкие о-ва, сентябрь, 2018 г.	16,90	19,42	41,85	10,03	6,93	0,85	0,35
Онежская губа, октябрь 2017 г.	13,26	20,18	52,81	11,63	4,29	0,58	0,43

Примечание: * результаты получены из данных хроматографического анализа.

не 0,60–0,83 (табл. 12), что свидетельствует об отклонении регулярности структуры полисахарида из *A. plicata* от идеальной агарозы, в которой A/G=1. Полученные результаты определяют необходимость обработки анфельции в щелочной среде с целью модификации структуры агара и улучшения его качественных характеристик [Подкорытова, 2005].

Молярное соотношение 3,6-ангидрогалактозы и галактозы, определяемое по методике [Усов, Элашвили. 1991] в биомассе *A. plicata* оказались наиболее близкими к 1 (0,73 и 0,77) для образцов, собранных в августе-сентябре 2016 г. (табл. 12). Анфельция, собранная из штормовых выбросов в прибрежной зоне южной части Белого моря, по данным хроматографического исследования, характеризовалась высоким содержанием агара (табл. 11), что является крайне завышенным результатом. Наиболее близкий к реальности технологический выход агара из *A. plicata* составляет в среднем 19,0±1,5% от массы сухой водоросли. Прочность геля 0,85%-ного водного раствора агара составляла 340±10 г/см². Эти показатели соответствуют требованиям на пищевой агар. Таким образом, было установлено, что *A. plicata*, собранная из штормовых выбросов, является полноценным сырьём для получения пищевого агара высшего сорта, соответствующего требованиям ГОСТ 16280 «Агар пищевой. Технические условия» [Бурова, Подкорытова, 2020].

Кроме сульфатированных галактанов, полисахариды красных водорослей представлены целлюлозой или клетчаткой, флоридным крахмалом, ксиланом и маннаном [Усов, 2011; Dominguez, 2013]. Флоридный крахмал – резервный полисахарид, отрицательно влияющий на выход агара и затрудняющий очистку его экстрактов [Rincones et al., 1993]. Отмечено, что

в *A. plicata* содержание флоридного крахмала достигает 7,04%. Установлены незначительные массовые доли маннана и ксилана (менее 2%) во всех образцах водорослей. Содержание клетчатки составляет в среднем 10,0–11,6% (табл. 11). Очевидно, что перспективными направлениями переработки остатков анфельции после экстракции агара, может быть получение микрокристаллической целлюлозы, наноцеллюлозы или аминокислотного гидролизата [Бурова, Подкорытова, 2020].

A. plicata можно отнести к морскому растительному сырью с достаточно высоким содержанием белка (табл. 11). При этом большинство растительных белков и, особенно, белки водорослей относятся к неполноценным, поскольку в них обычно отсутствуют или находятся в недостаточном количестве одна или несколько незаменимых аминокислот [Misurcova et al., 2010; Подкорытова и др., 2019]. С другой стороны данные показатели можно сопоставить с показателями высокобелковых растительных продуктов: бобовыми (до 21% к сухому веществу), орехи (до 19% к сухому веществу) [Скурихин, Волгарев, 1987]. Известно, что белки красных водорослей обладают низкой усвояемостью [Bleakley, Hayes, 2017]. Очевидно, что эту проблему можно решить гидролизом белка *A. plicata* так как продукты её гидролиза (гидролизаты) характеризуются значительным содержанием незаменимых аминокислот – аргинина, валина, лизина и лейцина, а также заменимых дикарбоновых аминокислот (табл. 13) [Подкорытова и др., 2019].

Хроматографическими исследованиями аминокислотного состава гидролизованного белка биомассы *A. plicata* было обнаружено, что в гидролизатах содержатся 18 аминокислот, в том числе 8 эссенциальных (НАК) и 10 – заменимых (ЗАК). Данные по

Таблица 12. Моносахаридный состав и соотношение A/G в биомассе *A. plicata*, собранной из штормовых выбросов в прибрежных зонах Белого моря, (после полного восстановительного гидролиза биомассы)

Table 12. Monosaccharide composition and A/G ratio in *A. plicata* biomass collected from storm emissions in the coastal zones of the White Sea, (according to total reductive hydrolysis)

Место и период сбора <i>A. plicata</i>	Содержание, %						A/G1
	3,6-AGal	6-O-Me-Gal	Gal	Glc	Man	Glc'	
Сорокская губа, август, 2016 г.	12,00 ²	0,26	18,55 ²	7,65 ²	0,32 ²	10,30	0,73 ²
Соловецкие о-ва, сентябрь, 2018 г.	13,51 ²	Следы	19,84 ²	7,35 ²	0,50 ²	10,42	0,77 ²
Онежская губа, октябрь 2017 г.	12,18 ²	Следы	23,29 ²	3,82	0,43 ²	11,36	0,59 ²

Примечания: ¹ – A/G – молярное отношение производных 3,6-ангидрогалактозы и галактозы; ² – Данные полного восстановительного гидролиза биомассы; Glc – глюкоза, образующаяся в результате гидролиза флоридного крахмала.

Таблица 13. Аминокислотный состав белка *A. plicata* после гидролиза её биомассы
Table 13. Amino acid composition of *A. plicata* protein after hydrolysis of its biomass

Аминокислоты		<i>A. plicata</i> (сентябрь 2013 г.)	
Наименование	Символ	%	% Σ АК
Незаменимые (НАК)			
Валин	Val	1,07	11,56
Лизин	Lys	0,59	6,37
Лейцин	Leu	0,57	6,16
Фенилаланин	Phe	0,40	4,32
Треонин	Thr	0,36	3,89
Изолейцин	Ile	0,35	3,78
Метионин	Met	0,11	1,19
Гистидин	His	0,11	1,19
Σ НАК		4,67	50,45
Заменимые (ЗАК)			
Аргинин	Arg	1,11	11,99
Глутаминовая кислота	Glu	1,00	10,80
Аспарагиновая кислота	Asp	0,96	10,37
Пролин	Pro	0,57	6,16
Тирозин	Tyr	0,37	4,00
Глицин	Gly	0,59	6,37
Серин	Ser	0,50	5,40
Аланин	Ala	0,57	6,16
Орнитин	Orn	0,03	0,32
Цистин	Cys	следы	следы
Σ ЗАК		4,59	49,58
Σ АК		9,26	100,00

содержанию триптофана отсутствуют, поскольку эта аминокислота разрушается при кислотном гидролизе (табл. 13; рис. 7).

Таким образом, было установлено, что гидролизат из *A. plicata* характеризуется высоким содержанием

незаменимых аминокислот, таких как валин – 11,6%, лизин – 6,4%, лейцин – 6,2%, треонин – 3,4%, изолейцин – 3,8%. Из заменимых аминокислот особого внимания заслуживают аргинин – 12% и глутаминовая аминокислота – 10,8%, особенно последняя, кото-

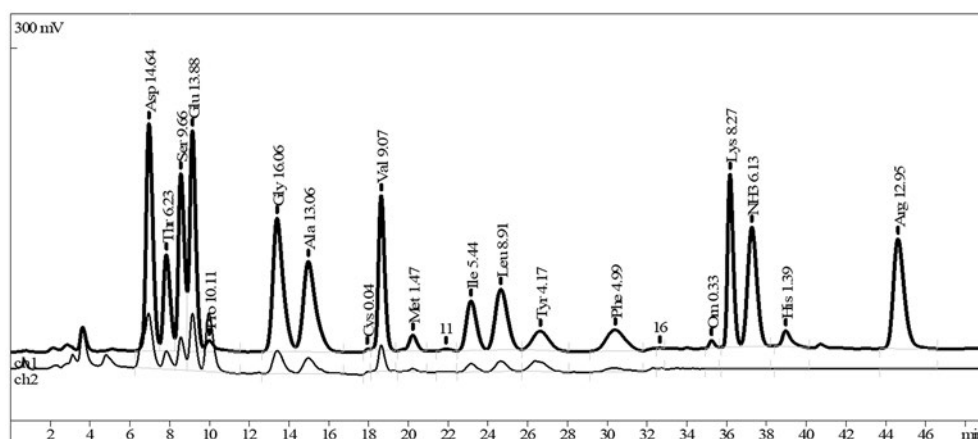


Рис. 7. Хроматограмма аминокислотного состава белка биомассы *A. plicata*, нмоль в пробе [Подкорытова и др., 2019]
Fig. 7. Chromatogram of amino acid composition of *A. plicata* biomass protein, nmol in the sample [Podkorytova et al., 2019]

рая придаёт гидролизату особый вкус, свойственный мясу птицы. Следует отметить, что гистидин, метионин и цистин присутствуют в небольших количествах в пределах 1,2% (табл. 14). В связи с этим белковые гидролизаты из отходов от переработки анфельции можно использовать в виде препаратов аминокислот при составлении рецептур специализированных пищевых продуктов (СПП) или БАД, продуктов спортивного питания, а также в качестве добавки в корма наземных животных, а также культивируемых рыб.

В прибрежных зонах Чёрного моря к массовым видам красных водорослей относится филлофора, включающая два вида – *Coccytylus brodiei* (Turner) Kützing (= *Phyllophora brodiei*) и *Phyllophora crispa* (Hudson) Dixon [Guiry, Guiry, 2023⁴]. Эти же виды красных водорослей встречаются в прибрежье европейских и ближневосточных участков Атлантического бассейна [Milchakova, 2011].

Существуют две формы филлофор – прикрепленная и неприкрепленная. Прикрепленная филлофора образует поселения у Кавказского побережья. К началу 2000-х величина запаса оценивалась в 36 тыс. т [Афанасьев, 2004, 2005], тогда как пять десятилетий назад в период благополучного состояния черноморской экосистемы и макрофитобентоса её запас был в несколько раз ниже [Калугина-Гутник, 1975].

Неприкрепленная филлофора обитает только в Чёрном море в пределах филлофорного поля Зернова и нескольких участков малого филлофорного поля в прибрежье Крыма [Блинова, 2007; Миничева и др., 2009]. Первоначальный запас неприкрепленной филлофоры был определён в 10 млн т [Киреева, 1964]. Черноморскую *Ph. crispa* (= *Ph. nervosa*) добывали в период с 1930 по 1991 гг. До начала 80-х гг. ежегодно добывали по 15–20 тыс. т сырья для производства «агароида», используемого главным образом, в кондитерской промышленности⁶. Затем площадь филлофорного поля Зернова сократилась до 500 км², а запас снизился, по разным данным, до 100–300 тыс. т [Калугина-Гутник, Евстигнеева, 1993; Берлинский и др., 2014]. Немаловажную роль в уменьшении запаса филлофоры сыграло загрязнение Чёрного моря органическими веществами [Каминер, 1981б]. К 2000 г. на филлофорном поле Зернова оставалось ≈ 6 тыс. т филлофоры [Промысловые биоресурсы..., 2011; Мильчакова и др., 2011]. Со второй половины 1990-х

гг., в связи с резким падением запасов, промысел этого биоресурса в Чёрном море уменьшился. В середине 2000-х гг. отмечены первые симптомы восстановления филлофорного поля Зернова. Вероятно, этот процесс можно связать как с прекращением промысла, так и с периодами похолодания и увеличения прозрачности морской воды. Многолетняя динамика биомассы филлофоры показывает, что запас этого вида с наименьшей экологической активностью, после снижения в 4–5 раз в 80-х гг., вновь восстановился до уровня 70-х гг. 20-го столетия [Миничева и др., 2009].

В Каркинитском заливе Чёрного моря находятся три малых филлофорных поля [Калугина, 1964; Каминер, 1981 а]. В прибрежье Крыма малое филлофорное поле представлено двумя участками. Малый участок, до Бакальской косы, характеризуется невысоким процентом проективного покрытия дна (до 10%) и незначительной биомассой – 0,025 кг/м². В три раза больший по размерам участок расположен за Бакальской косой. Проективное покрытие участка здесь составляет от 30 до 100%, а средняя биомасса филлофоры – 2,769 кг/м², максимальная – 8,100 кг/м² [Ткаченко и др., 2012].

Кроме того, на многих участках кавказского и крымского шельфа был зафиксирован более высокий уровень нижней границы произрастания прикрепленной филлофоры, глубина которого составляет 15–18 м. При этом обнаруживается общее снижение плотности популяций в 1,5–2 раза, а запаса – почти втрое.

Основной структурный полисахарид красной водоросли филлофоры – это каррагинан, от строения которого в большой степени зависят его физико-химические свойства. Строение каррагинана из филлофоры было исследовано ранее и установлено, что это своеобразный каппа-омега-гибрид с необычным расположением сульфатных групп в молекуле [Usov, Shashkov, 1985]. Мировое промышленное производство каррагинанов базируется в настоящее время на сырье, выращиваемом методами аквакультуры, причём, наибольшее распространение получило культивирование в тропических водах водорослей, содержащих каррагинан, главным образом, представителей родов *Kappaphycus* и *Eucheuma* [Фан Винь и др., 2010]. В связи с этим в качестве образца сравнения была использована *Eucheuma* spp.

Визуальные исследования сушёной биомассы филлофоры *Ph. crispa* (= *Ph. nervosa*) показали, что практически все её образцы содержат значительное количество посторонних примесей растительного и животного происхождения. Однако хорошо очищенные от посторонних примесей образцы биомассы

⁶ Бойдык Н.М., Замбриборщ Р.Ф., Микулич Д.В., Каганович Е.Б., Решина Н.И., Святой А.М., Усов А.И., Бенкунский С.С., Горобец В.П., Розенштейн Л.Д. 1978. Способ получения агароида из черноморской водоросли филлофоры. Авторское свидетельство № 603367. Бюллетень №15.

двух филлофор, собранных в разных местах и в разное время, практически не отличались друг от друга по общему химическому и углеводному составу, который соответствует имеющимся представлениям о содержании углеводов в составе *Ph. crispa* (табл. 14).

Содержание каррагинана в биомассе достигает 24,9–26,5% при этом существует некоторая зависимость от периода сбора водоросли. Наибольшее количество каррагинана обнаружено в филлофоре, собранной в ноябре 2003 г. (табл. 14).

Гидролизат биомассы *Eucheuma* sp. по составу гораздо ближе к заведомому каппа-каррагинану (табл. 15). В нём обнаруживаются практически только 3,6-ангидрогалактоза и галактоза, а их содержание соответствует 58% этого полисахарида в биомассе *Eucheuma* sp.. Это означает, что тропическая водоросль *Eucheuma* sp. примерно вдвое больше содержит каррагинана, чем филлофора.

Однако филлофора при содержании каррагинана 25–26% является в технологическом отношении очень продуктивным сырьём для производства ценного гелеобразователя. Содержание гибрида каппа-и омега-каррагинанов [Усов, Архипова, 1981; Usov, Shashkov, 1985] в биомассе образца *Ph. crispa* можно оценить по выходу галактозы и 3,6-ангидрогалактозы

при полном восстановительном гидролизе в сравнении с заведомым каппа-каррагинаном (табл. 15).

В гидролизате биомассы филлофоры присутствуют небольшие количества маннозы, происходящие, по всей вероятности, из маннана клеточных стенок. Содержание глюкозы несколько выше и равняется 3,8% и, очевидно, что это компонент флоридного крахмала, содержание которого может претерпевать наиболее значительные изменения в зависимости от экологических условий, места произрастания и вида водоросли (табл. 15).

Необходимо отметить, что соотношение 3,6-ангидрогалактозы и галактозы (величина A/G) в биомассе отличается в меньшую сторону от теоретической величины для чистого каппа-каррагинана (табл. 15), поскольку в биомассе водоросли могут находиться биогенетические предшественники этого полисахарида.

Полисахарид из *Eucheuma* spp., выращиваемой методами аквакультуры во Вьетнаме. легко экстрагируется водой при нагревании и обладает ярко выраженной склонностью к образованию гелей. Его спектр ¹³C-ЯМР (рис. 8) практически не отличается от описанного в литературе спектра заведомого каппа-каррагинана [Usov, Shashkov, 1985], данные которого представлены в табл. 15.

Таблица 14. Химический состав образцов филлофоры, собранных в прибрежных зонах Чёрного моря
Table 14. Chemical composition of Phyllophore samples collected in the coastal zones of the Black Sea

Места сбора образцов филлофоры	Содержание, % сух. вещества						Выход каррагинана, % сух. в-ва
	Органических	Белка, N×6,25	Полисахаридов		Йода	Минеральных	
			Каррагинана	Клетчатки			
Б. Утриш, 23.05.2003	55,59	12,43	24,90	19,12	0,1	44,41	17,2 ±1,8
Б. Утриш, 07.07.2003	57,56	12,87	25,94	12,17	0,1	42,44	21,1± 2,3
Анапская банка, 17.11.2003	53,66	11,87	26,50	15,33	0,1	49,34	23,1±2,5

Таблица 15. Содержание и состав моносахаридов в сушёной биомассе филлофоры, собранной у мыса Б. Утриш, Чёрное море, и тропической *Eucheuma* sp., выращенной методами аквакультуры во Вьетнаме

Table 15. The content and composition of monosaccharides in dried biomass of *Phyllophora* collected from Cape B. Utrish, Black Sea and tropical *Eucheuma* sp. grown by aquaculture methods in Vietnam

Образец	Содержание в % от навески				
	3.6-Ангидро-галактоза	Манноза	Глюкоза	Галактоза	A/G
<i>Phyllophora crispa</i> , 17.12.2004 г.	4,3	1,0	3,8	9,1	0,79
<i>Eucheuma</i> sp., Вьетнам, 1–2.08.2004 г.	11,0	-	-	19,5	0,93
Заведомый каппа-каррагинан	19,7	-	-	32,8	1,00

Примечание: A/G – соотношение 3.6-Ангидрогалактоза к галактозе.

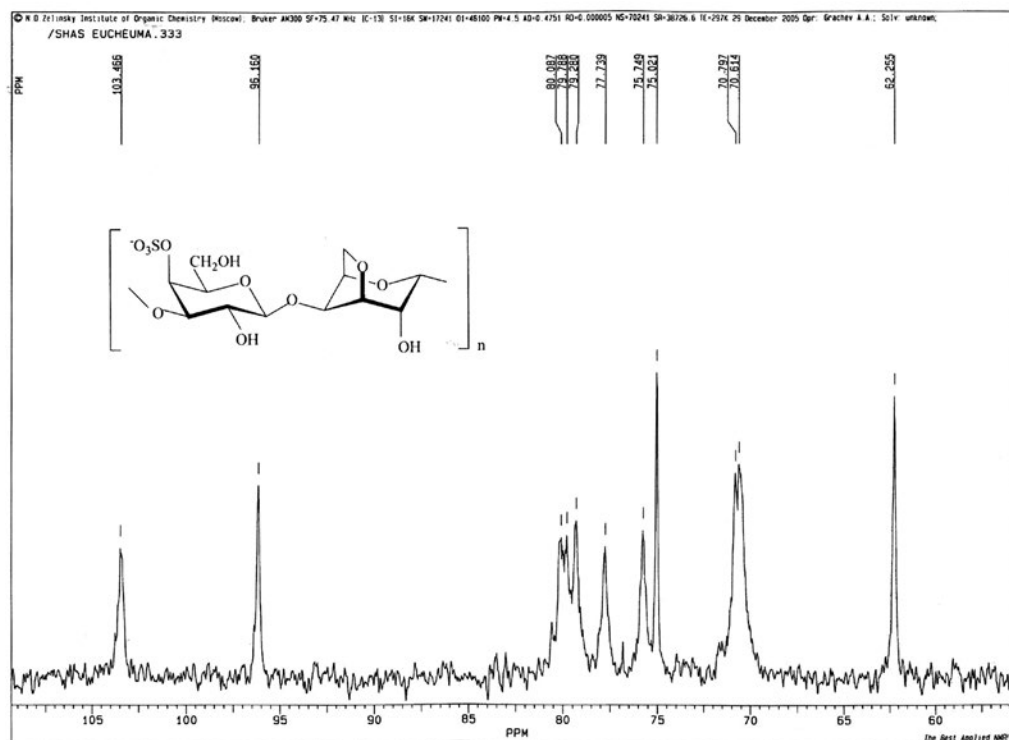


Рис. 8. Спектр ¹³C-ЯМР каппа-каррагинана из биомассы *Eucheuma sp.*, Вьетнам
 Fig. 8. ¹³C-NMR spectrum of kappa-carrageenan from *Eucheuma sp.* biomass, Vietnam

В исследованиях, проведённых ранее [Усов и др., 2005], была впервые предпринята попытка разделить каппа- и омега-каррагинаны. При этом использовано различное сродство этих полисахаридов к ионам калия. Для разделения каррагинанов было проведено фракционное экстрагирование биомассы водоросли, включающее предварительную обработку разбавленной кислотой (КЭ) и последующую экстракцию водой вначале при комнатной (ХВЭ), а затем и при температуре, повышенной до 85 °С (ГВЭ). Далее в каждый из полученных экстрактов вносили хлорид калия для избирательного осаждения фракций, способных, подобно классическому каппа-каррагинану, к образованию геля в присутствии катиона калия. Таким образом, были получены шесть полисахаридных препаратов, различающихся по температурным условиям извлечения из биомассы водоросли и по сродству к ионам калия. Следует отметить, что препарат ГВЭ-1 (гелеобразующая фракция), полученный с наибольшим выходом, обладал и наиболее выраженной гелеобразующей способностью, поскольку давал гель в разбавленном растворе KCl (0,4%). Для осаждения прочих препаратов в виде гелей КЭ-1 (гелеобразующая фракция) и ХВЭ-1 (гелеобразующая фракция) требовалась значительно большая концентрация ионов калия (2 М KCl), которые представлены в табл. 16.

Очевидно, что все гелеобразующие фракции, отличающиеся высоким сродством к катиону калия являются каппа-каррагинанами. И при этом следует отметить, что все гидролизаты гелеобразующих фракций, выделенных из черноморской филлофоры, содержат несколько больше 3,6-ангидрогалактозы по сравнению с каппа-каррагинаном Сигма С 1263 (США) (табл. 16).

Строение полисахаридов из филлофоры было также охарактеризовано ИК-спектрами [Rochas et al., 1986]. Спектр главной фракции галактана (препарат ГВЭ-1), имеет полосу поглощения вторичного аксиального сульфата при 850 см⁻¹, характерную для каппа-каррагинана, и полосу поглощения остатков 3,6-ангидрогалактозы при 930 см⁻¹ (рис. 9).

ИК-спектр не гелеобразующей фракции ГВЭ-2 показан также на рис. 8 и содержит полосу поглощения при 930 см⁻¹, что подтверждает наличие 3,6-ангидрогалактозы. Вместо полосы поглощения аксиального сульфата спектр содержит характерную для омега-каррагинана полосу поглощения при 820 см⁻¹, что соответствует первичным сульфатным группам.

Как уже было выяснено ранее, гораздо более надёжная информация о структуре выделенных полисахаридных фракций может быть получена с помощью спектроскопии ¹³C-ЯМР [van de Velde et al., 2002]. Спектр главной гелеобразующей фракции ГВЭ-1

Таблица 16. Моносахаридный состав гидролизатов биомассы *Ph. nervosa*, а также выходы и состав фракций водорастворимых полисахаридов (% от сухого вещества)

Table 16. The monosaccharides composition of a biomass Black Sea *Ph. nervosa*, and also yields and structure of fractions water-soluble of polysaccharides (in % from dry matter)

Образец	Выход, %	3.6-Ангидро-галактоза	Глюкоза	Галактоза	SO ₃ K
Ф1 (филлофора, собрана в Голубой бухте 17.05. 2004 г. на гл. 11–15 м)	–	4,4	12,3	14,4	–
Ф2 (филлофора собрана на у Б. Утриш 30.08. 2004 г. на гл. 26 м)	–	4,3	9,3	13,0	–
КЭ (лиофилизированные экстракты)	0,8	8,9	2,4	14,1	–
КЭ-1 гелеобразующая фракция	0,2	20,6	–	33,2	26,7
КЭ-2 негелеобразующая фракция	0,3	7,4	2,6	16,3	15,8
ХВЭ (лиофилизированные экстракты)	2,6	14,9	1,6	22,0	–
ХВЭ-1 гелеобразующая фракция	1,4	22,7	–	37,6	27,7
ХВЭ-2 негелеобразующая фракция	0,7	8,8	–	27,7	21,3
ГВЭ (лиофилизированные экстракты)	11,1	13,2	5,3	20,2	–
ГВЭ-1 гелеобразующая фракция	5,5	23,1	–	29,6	27,6
ГВЭ-2 негелеобразующая фракция	2,2	10,3	–	28,4	20,8
Каппа-каррагинан, Сигма С 1263, (США)	–	19,7	–	32,8	27,8

Примечание: ХВЭ – холодный водный экстракт; ГВЭ – горячий водный экстракт.

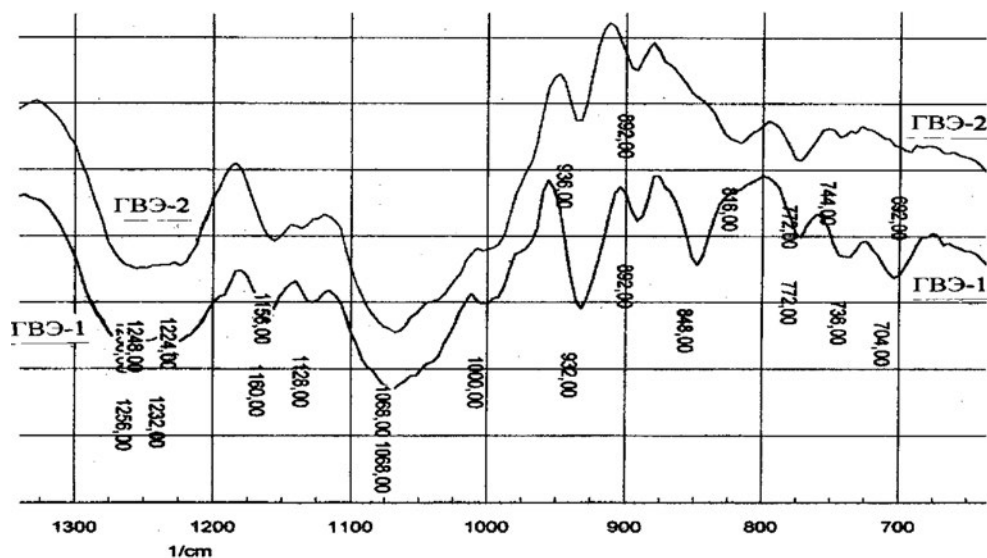


Рис. 9. Фрагменты ИК-спектров гелеобразующего (ГВЭ-1) и не гелеобразующего (ГВЭ-2) полисахаридных препаратов
Fig. 9. Fragments of IR spectra of gel-forming (GWE-1) and non-gelling (GWE-2) polysaccharide preparations

(рис. 10) представляет собой суперпозицию двух серий сигналов, соответствующих повторяющимся дисахаридным звеньям каппа- и омега-каррагинанов. Соотношение каппа- и омега-структур следует из соотношения интенсивностей сигналов аномерных атомов остатков галактозы при 103,5 и 103,3 м. д. или остатков 3,6-ангидрогалактозы при 96,0 и 95,5 м. д.

Этот спектр практически не отличается по положением сигналов от спектра галактана из черноморской

филлофоры (так называемого «агароида»), ранее описанного в литературе [Usov, Shashkov, 1985], но отличается по соотношению интенсивностей сигналов, принадлежащих двум разным группам. В данном случае это соотношение близко к единице, и, следовательно, фракции ГВЭ-1 содержат практически равные количества структурных элементов каппа- и омега-каррагинанов. Однако спектр ¹³C-ЯМР негелеобразующей фракции из горячего водного экстракта ГВЭ-2 (рис. 11) соответ-

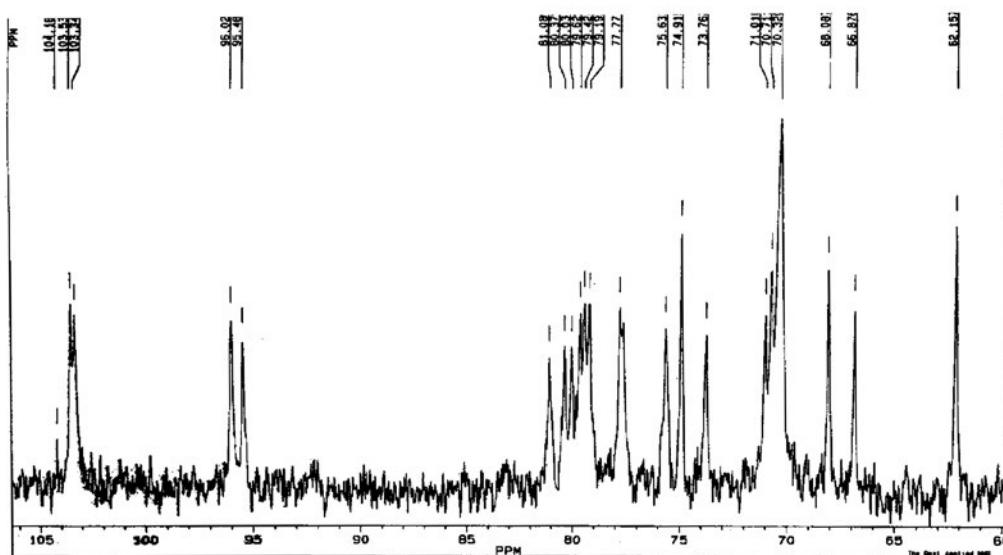


Рис. 10. Спектр ^{13}C -ЯМР полисахаридного препарата ГВЭ-1
 Fig. 10. Spectrum of ^{13}C -NMR polysaccharide preparation GWE-1

ствуется омега-каррагинану, практически не содержащему элементов каппа-структуры. Двенадцать наиболее интенсивных сигналов принадлежат углеродным атомам дисахаридного повторяющегося звена омега-каррагинана (6-сульфата каррабиозы) [Usov, Shashkov, 1985].

Таким образом было установлено по данным спектра ^{13}C -ЯМР (рис. 11), что каррагинан из филлофоры построен из остатков 4-сульфата и 6-сульфата каррабиозы в соотношении 1:2, т. е. является гибридом каппа- и омега-каррагинанов [Usov, Shashkov, 1985; Усов, 1990; Усов и др., 2005].

Кроме того, очевидно, что филлофора при содержании каррагинана 25–26% и его выходе 17–23% является в технологическом отношении очень продуктивным сырьём для производства этого ценного гелеобразователя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлен научный обзор о современном состоянии ресурсной базы морских водорослей-макрофитов, произрастающих в Белом и Чёрном морях прибрежных зон России, в котором показано, что

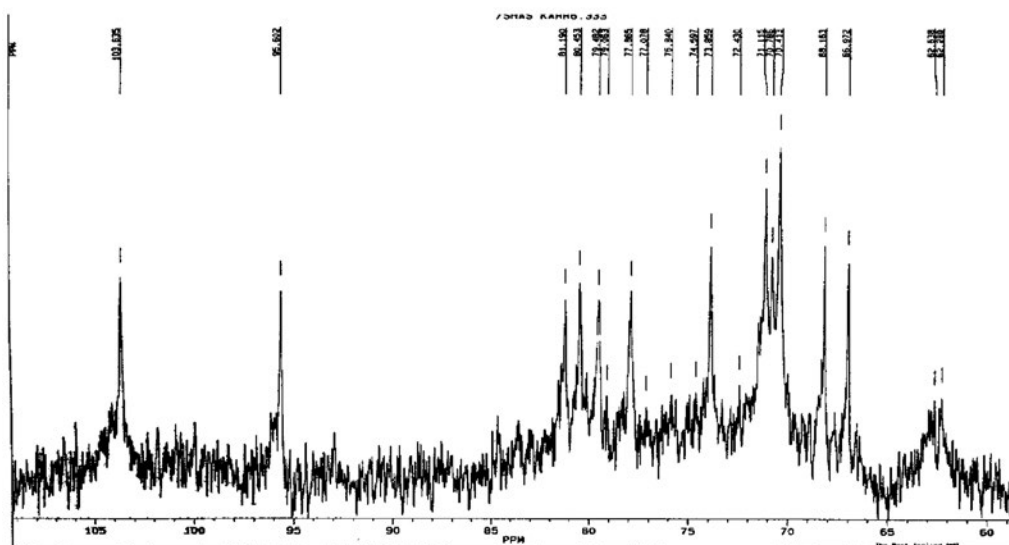


Рис. 11. Спектр ^{13}C -ЯМР полисахаридного препарата ГВЭ-2
 Fig. 11. Spectrum of ^{13}C -NMR polysaccharide preparation GWE-2

запас промысловых ламинариевых и фукусовых вполне достаточен для добычи и их переработки.

К недоиспользуемым видам водорослей относятся фукусовые, запасы которых сосредоточены: *Fucus vesiculosus* и *Ascophyllum nodosum* – в Белом море; *Gongolaria barbata*, *Ericaria crinita* – в Чёрном море. Ежегодно устанавливаемые промысловые запасы и РВ этих водорослей подтверждают возможность их использования с целью переработки и производства особо ценных морских органических веществ.

Показано, что некоторые места сбора *G. barbata* и *E. crinita* в Чёрном море, являются не благоприятными с экологической точки зрения. Рекомендовано использовать эти водоросли только для производства полисахаридов, в технологическом процессе которых предусмотрена обработка сырья в слабых растворах сильных кислот, что приводит к удалению тяжёлых металлов, радионуклидов и других токсинов.

Показано, что содержание альгинатов 25–26% и фукоидана 6–12% в биомассе цистозир Чёрного моря приближается, но не превосходит таковые показатели в традиционных источниках этих полисахаридов, содержание которых в *A. nodosum* достигает 30,4–36,7% и 10,4–11,5%, а в *F. vesiculosus* 28,5–31,5% и 13,2–16,5%, соответственно, произрастающих в Белом море. В связи с этим цистозир можно рассматривать в качестве потенциальной основы для создания новых медицинских препаратов противовирусного, противовоспалительного, антикоагулянтного, противоопухолевого, иммуномодулирующего и контрацептивного действия.

Методом ядерного магнитного резонанса углерода-13 (¹³C-ЯМР) установлено, что альгинаты из цистозира вследствие содержания в них L-гулурановой кислоты 35,8% являются высокоэффективными абсорбентами тяжёлых металлов и радионуклидов и могут быть использованы для производства БАД к пище абсорбционного и радиозащитного действия, а также для производства йодсодержащих продуктов и БАД для ликвидации йоддефицита.

Показано, что в Белом море единственным промышленным источником агара является анфельция складчатая (*A. plicata*), промысловые запасы которой к настоящему времени истощены. В связи с этим рекомендуется проводить сбор её штормовых выбросов в Белом море, объёмы которых ежегодно составляют около 1000 т сырой биомассы. Из этого объёма ежегодно можно выпускать более 40 т высококачественного пищевого агара. Перспективным направлением переработки остатков анфельции после экстракции агара может быть получение микрокристаллической

целлюлозы, наноцеллюлозы или аминокислотного гидролизата.

На основе исследований химической структуры полисахарида красной водоросли филлофоры Чёрного моря методами ИК спектроскопии и ядерного магнитного резонанса углерода-13 (¹³C-ЯМР) подтверждена принадлежность его каппа-омега-каррагинану. Установлено, что филлофора содержит каррагинана 25±1%, технологический выход каррагинана составляет 17–23%. Рекомендовано при восстановлении запасов филлофоры в Чёрном море внедрить регулируемый промысел и производство высококачественного отечественного каррагинана.

Представленные данные о фундаментальных исследованиях химической структуры водорослевых углеводов являются основанием для создания откорректированных химико-технологических процессов производства высококачественных полисахаридов – альгинатов, каррагинанов, агара.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов при подготовке данной статьи.

Соблюдение этических норм

Все применимые этические нормы соблюдены.

Финансирование

Работа выполнена в порядке личной инициативы

ЛИТЕРАТУРА

- Амелькина А.С., Анциферов М.Ю., Бакай Ю.И. и др. 2022. Состояние сырьевых биологических ресурсов Баренцева, Белого и Карского морей и Северной Атлантики в 2022 г. / ред. К.М. Соколов. Полярный филиал ФГБНУ «ВНИРО» («ПИНРО» им. Н.М. Книповича). Мурманск: ПИНРО. 161 с.
- Аминина Н.М., Акулин В.Н., Якуш Е.В. 2020. Морские растения – перспективный источник кормов и удобрений для сельского хозяйства // Рыбное хозяйство. № 5. С. 67–70.
- Афанасьев Д.Ф. 2004. Структура и продуктивность макрофитобентоса северо-кавказского шельфа Чёрного моря. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Краснодар, КГАУ. 25 с.
- Афанасьев Д.Ф. 2005. Макрофитобентос российского сектора Чёрного моря // Экология моря. Вып. 68. С. 19–25.
- Афанасьев Д.Ф. 2008. Запасы некоторых видов макрофитов на российском шельфе Чёрного моря: современное состояние, многолетняя динамика и анализ причин изменения // Известия ТИНРО. Т. 155. С. 161–168.
- Берлинский Н.А., Деньга Ю.М., Матвеев А.В., Подуст О.С., Попов Ю.И., Третьяк И.П. 2014. Влияние изменчивости условий морской среды на динамику филлофорного поля Зернова // Вестник ОНУ. Сер.: Географ. и геолог. науки. Т. 19, вып. 2. С. 40–57.
- Беседнова Н.Н., Звягинцева Т.Н., Андрюков Б.Г., Запорожец Т.С., Кузнецова Т.А., Крыжановский С.П., Гусева Л.Г., Щелка-

- нов М.Ю. 2021. Сульфатированные полисахариды морских водорослей как потенциальные средства профилактики и терапии гриппа и COVID-19 // Антибиотики и химиотерапия. Т. 66. № 7–8. С. 50–66.
- Беседнова Н.Н., Кузнецова Т.А., Запорожец Т.С., Звягинцева Т.Н. 2015. Морские бурые водоросли – источник новых фармацевтических субстанций антибактериальной направленности // Антибиотики и химиотерапия. С. 31–41.
- Билан М.И., Грачев А.А., Шашков А.С., Усов А.И. 2005. Структура фукоидана из бурой водоросли *Fucus serratus* L. // Мат. 2-й межд. науч.-практ. конф. «Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки». М.: Изд-во ВНИРО. С. 253–258.
- Боголицын К.Г., Дружинина А.С., Овчинников Д.В., Каплицин П.А., Шульгина Е.В., Паршина А.Э. 2018. Полифенолы бурых водорослей // Химия растительного сырья. № 3. С. 5–2.
- Блинова Е.И. 2007. Водоросли-макрофиты и травы морей европейской части России (флора, распространение, биология, запасы, марикультура). М.: Изд-во ВНИРО. 114 с.
- Бурова Н.В., Подкорытова А.В. 2020. Физико-химическая характеристика агара из красных водорослей рода *Ahnfeltia*: рекомендации по его применению // Известия КГТУ. № 56. С. 73–87.
- Вилкова О.Ю. 2005. Современное состояние запасов бурой водоросли *Cystoseira* spp. в российской части Чёрного моря // «Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки». Межд. науч.-практ. конф. (05–07 октября 2005, Архангельск). М.: ВНИРО. С. 20–23.
- Возжинская В.Б. 1986. Донные макрофиты Белого моря М.: Наука. 192 с.
- Глубоковский М.К., Тарасюк С.Н., Зверькова Л.М., Семьян Л.В., Мурзов Н.Н., Петрова Н.В., Бражник С.Ю., Скакун В.А. 2012. Сырьевая база российского рыболовства в 2012 году: Районы российской юрисдикции. М.: Изд-во ВНИРО. 497 с.
- Горонова Ю.В., Красовский С.А., Симонова О.И., Амелина Е.Л. 2016: Ингаляционный маннитол – новый муколитический препарат для лечения муковисцидоза // Пульмонология. Т. 26 (6). С. 760–765. DOI: 10.18093/086901892016266760765
- Калугина А.А. 1964. Донная растительность Чёрного моря у берегов Северного Кавказа // Запасы морских растений и их использование. М.: Наука. С. 26–57.
- Калугина-Гутник А.А. 1975. Макрофитобентос Чёрного моря. Киев: Наукова думка. 248 с.
- Калугина-Гутник А.А. 1979. Макрофитобентос // Основы биологической продуктивности Чёрного моря. Киев: Наукова думка. С. 123–142.
- Калугина-Гутник А.А., Евстигнеева И.К. 1993. Изменение видового состава и количественного распределения фитобентоса в Каркинитском заливе за период 1964–1986 гг. // Экология моря. Вып. 43. С. 98–105.
- Каминер К.М. 1981 а. Филлофора и зостера заливов северо-западной части Чёрного моря // Промысловые водоросли и их использование. М.: ВНИРО. С. 81–87.
- Каминер К.М. 1981 б. Филлофора (*Phyllophora nervosa* (Dc) Grev. и *Ph. brodiaei* (Turn.) J. Ag.) северо-западной части Чёрного моря // Промысловые водоросли и их использование. М.: ВНИРО. С. 87–97.
- Кизеветтер И.В., Суховеева М.В., Шмелькова Л.П. 1981. Морские водоросли и травы дальневосточных морей/ М.: Пищевая промышленность. - 113 с.
- Киреева М.С. 1964. Скопления неприкрепленных красных водорослей в морях Советского Союза // Запасы морских растений и их использование. М.: Наука. С. 3–25.
- Киселевский М.В., Анисимова Н.Ю., Билан М.И., Усов А.И., Устюжанина Е.У., Петкевич А.А., Шубина И.Ж., Морозевич Г.Е., Нифантьев Н.Э. 2022. Перспективы использования сульфатированных полисахаридов с высоким содержанием фукозы из морских организмов в лечении и профилактике COVID-19 и постковидного синдрома // Биоорганическая химия, 48, № 6, 633-547. DOI: 10.31857/S013234232206015X
- Михайлова Т.А. 2019. Растительность пояса красных водорослей Белого моря (Европейская Арктика, Россия) // Новости систематики низших растений. № 53(1). С. 39–65.
- Мильчакова И.А. 2001. Ресурсы макрофитов Чёрного моря: проблемы охраны и рационального использования // Экология моря. Вып. 57. С. 7–12.
- Мильчакова Н.А., Миронова Н.В., Рябогина В.Г. 2011. Морские растительные ресурсы // Промысловые биоресурсы Чёрного и Азовского морей. Севастополь: ИнБЮМ. С. 117–139.
- Миничева Г.Г., Косенко М.Н., Швец А.В. 2009. Фитобентос Большого и Малого филофорных полей как отражение современного экологического состояния северо-западной части Чёрного моря // Морской экологический журнал. Т. 8(4). С. 24–40.
- Облучинская Е.Д. 2005. Технологии лекарственных и лечебно-профилактических средств из бурых водорослей. Апатиты: Изд-во КНЦ РАН. 164 с.
- Облучинская Е.Д., Пожарицкая О.Н., Флисюк Е.В., Шиков А.Н. 2020. Оптимизация состава и технологии получения таблеток с фукоиданом и их биофармацевтическая оценка // Химико-фармацевтический журнал. Т. 54. № 5. С. 38–42.
- Подкорытова А.В. 2005. Морские водоросли – макрофиты и травы. М.: Изд-во ВНИРО. 175 с.
- Подкорытова А.В., Вафина Л.Х. 2010. Санитарно-гигиеническое состояние и химический состав водорослей Чёрного моря // Межд. науч.-практ. конф. «Экологические проблемы Чёрного моря», 28–29 октября 2010 г. г. Одесса, Украина. С. 155–162.
- Подкорытова А.В., Вафина Л.Х. 2013. Химический состав бурых водорослей Чёрного моря: род *Cystoseira*, перспектива их использования // Труды ВНИРО. Т. 150. С. 100–107.
- Подкорытова А.В., Игнатова Т.А., Родина Т.В. 2016. Комплексная ресурсосберегающая технология переработки красных водорослей *Ahnfeltia plicata*, Белое море: получение агара, пищевых волокон и кормовых продуктов// Труды ВНИРО. 2016. Том 159 . С. 130-142.
- Подкорытова А.В., Игнатова Т.А., Бурова Н.В., Усов А.И. 2019. Перспективные направления рационального использования промысловых красных водорослей рода *Ahnfeltia*, добываемых в прибрежных зонах морей России // Труды ВНИРО. Т. 176 С. 14–26.

- Подкорытова А.В., Игнатова Т.А. 2022. Морские красные водоросли – неиссякаемый источник биологически активных веществ для медицины и фармацевтики // Труды ВНИРО. Т. 188. С. 151–165.
- Подкорытова А.В. 2023. Полисахариды морских бурых водорослей как природные абсорбенты радионуклидов и тяжёлых металлов // Мат. 1-й науч.-практ. конф. «Рыбохозяйственный комплекс России: проблемы и перспективы развития», 29–30 марта 2023 г., Москва. М.: ВНИРО. С. 333–339.
- Подкорытова А.В., Рощина А.Н. 2021. Морские бурые водоросли – перспективный источник БАВ для медицинского, фармацевтического и пищевого применения // Труды ВНИРО. Т. 186. С. 156–172.
- Промысловые биоресурсы Чёрного и Азовского морей. 2011. / В.Н. Еремеев, А.В. Гаевская, Г.Е. Шульман, Ю.А. Загородняя / Ред. ИнБЮМ НАН Украины. Севастополь: ЭКОСИ-Гидрофизика. 367 с.
- Репина О.И., Муравьева Е.А., Подкорытова А.В. 2004. Динамика химического состава промысловых бурых водорослей Белого моря // Труды ВНИРО. Т. 143. С. 93–100.
- Репина О.И. 2005. Обоснование и разработка технологии биологически активных веществ из фукусовых водорослей Белого моря. Автореф. дис. ... канд. техн. наук. М.: ВНИРО. 24 с.
- Рощина А.Н., Баскакова Ю.А., Подкорытова А.В. 2022. Аминокислотный состав белков некоторых фукусов Белого моря // Инновационные направления интеграции науки, образования и производства // Мат. III Межд. науч.-практ. конф. (Керчь, 11–15 мая 2022 г.). Керчь: КГМТУ. С. 145–148.
- Рыбалкина О.Ю., Лопатина К.А., Сафонова Е.А., Ефимова Л.А. 2014. Перспективы использования альгината натрия с различной молекулярной массой в комплексной терапии злокачественных новообразований // Бюллетень ВСНЦ СО РАМН. № 5(99). С. 63–67.
- Саенко Е.М., Марушко Е.А. 2014. Современное состояние фитоценозов в прибрежной акватории северо-восточной части Чёрного моря // Ботаника и природное многообразие растительного мира. II Всерос. науч. интернет-конф. с межд. участием. ИП Синяев Д.Н., С. 99–103.
- Саенко Е.М., Марушко Е.А. 2017. Состояние запасов промысловых водорослей в северо-восточной части Чёрного моря в 2014–2015 гг. // Труды АЗНИИРХ (результаты рыбохозяйственных исследований в Азово-Черноморском бассейне). Сб. науч. трудов по результатам исследований за 2014–2015 гг. / В.Н. Белоусов ред. Ростов-на-Дону. С. 125–128.
- Скрипник И.А., Саркисова С.А., Рясинцева С.И. 1982. Физиологическое состояние водорослей при ртутном загрязнении // Экспериментальная водная токсикология. № 8. С. 149–154.
- Скурихин И.М., Волгарев М.Н. 1987. Химический состав пищевых продуктов. М.: Агропромиздат. 360 с.
- Ткаченко Ф.П., Костылев Э.Ф., Третьяк И.П. 2012. Макрофитобентос малого филлофорного поля (Каркинитский залив, Черное море, Украина) // Альгология. Т. 22, № 3. С. 295–302.
- Усов А.И. 1985. Полисахариды красных морских водорослей // Прогресс химии углеводов. М.: Наука. С. 77–96.
- Усов А.И. 1999. Альгиновые кислоты и альгинаты: методы анализа, определения состава и установления строения // Успехи химии. Т. 68(11). С. 1051–1061.
- Усов А.И., Смирнова Г.П., Билан М.И., Шашков А.С. 1998. Полисахариды водорослей. 53. Бурая водоросль *Laminaria saccharina* (L.) Lam. как источник фукоидана // Биоорганическая химия. Т. 24. С. 437–445.
- Усов А.И., Смирнова Г.П., Подкорытова А.В. 2005. Новые данные о полисахаридном составе черноморской филлофоры // Мат. II межд. конф. «Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки». М: Изд-во: ВНИРО. С. 372–376.
- Усов А.И., Билан М.И. 2009. Фукоиданы – сульфатированные полисахариды бурых водорослей // Успехи химии. Т. 78(8). С. 846–862.
- Усов А.И., Элашвили М.Я. 1991. Количественное определение производных 3,6-ангидрогалактозы и специфическое расщепление галактанов красных водорослей в условиях восстановительного гидролиза // Биоорганическая химия. Т. 17. С. 839–848.
- Фан Винь, Подкорытова А.В., Игнатова Т.А., Усов А.И. 2010. Культивирование и переработка красных водорослей-каррагинофитов во Вьетнаме // РЫБПРОМ. № 3. С. 26–31.
- Хотимченко С.В. 2003. Липиды морских водорослей – макрофитов и трав. Структура, распределение, анализ. Владивосток: Дальнаука. 230 стр.
- Христофорова Н.К., Чернова Е.Н. 2005. Сравнение содержания тяжёлых металлов в бурых водорослях и морских травах // ДАН. Т. 400. № 4. С. 571–573.
- Штильман М.И., Подкорытова А.В., Немцев С.В. и др. 2015 // Технология полимеров медико-биологического назначения. Полимеры природного происхождения / М.И. Штильман / Ред. М.: БИНОМ. Лаборатория знаний. 328 с.
- Энциклопедия «Пищевые технологии». 2019. Технологии рыбной промышленности в 2-х частях. М.: Изд-во ВНИРО. 405 с.
- Al Monla R., Dassouki Z., Sari-Chmayssem N., Mawlawi H., Gali-Muhtasib H. 2022. Fucoidan and Alginate from the Brown Algae *Colpomenia sinuosa* and Their Combination with Vitamin C Trigger Apoptosis in Colon Cancer // Molecules. V. 27 (2). 358. DOI: 10.3390/molecules27020358
- Ariedea M.B., Candido T.M., Moroch J.A.L., Robles V.M.V., de Carvahob J.K.M., Babya A.R. 2017. Cosmetic attributes of algae: A review // Algal Research. V. 25. P. 483–487.
- Bilan M.I., Grachev A.A., Ustuzhanina N.E., Shashkov A.S., Nifantiev N.E., Usov A.I. 2004. A highly regular fraction of a fucoidan from the brown seaweed *Fucus distichus* L. // Carbohydrate Research, 339(3), 511–517.
- Bilan M.I., Grachev A.A., Shashkov A.S., Nifantiev N.E., Usov A.I. 2006. Structure of a fucoidan from the brown seaweed *Fucus serratus* L. // Carbohydrate Research, 341(2), 238–245.
- Bilan M.I., Usov A.I., Grachev A.A., Nifantiev N.E., Shashkov A.S., Kelly M., Sanderson C.J. 2010. Further studies on the composition and structure of a fucoidan preparation from the brown alga *Saccharina latissima* // Carbohydrate Research. V. 345. № 14. P. 2038–2047.

- Bleakley S., Hayes M.* 2017. Algal Proteins: extraction, application and challenges concerning production // *Foods*. № 6. P. 1–34.
- Dominguez H.* 2013. Functional ingredients from algae for foods and nutraceuticals. Cambridge: Woodhead publishing limited. 734 p.
- Milchakova N.* 2011. Marine Plants of the Black Sea. An Illustrated Field Guide. Sevastopol: DigitPrint. 144 p.
- Misurcova L., Kracmar S., Klejdus B., Vacek J.* 2010. Nitrogen content, dietary fiber, and digestibility in algal food products // *Czech J. of food sciences*. № 28. P. 27–35.
- Painter T.J.* 1983. Algal polysaccharides. // *The polysaccharides*. / Ed. G.O. Aspinall. N.Y.: Acad. Press. V. 2. P. 195–285.
- Chevolot L., Mulloy B., Ratiscol J., Foucault A., Collic-Jouault S.* 2001. A disaccharide repeat unit is the major structure in fucoidans from two species of brown algae // *Carbohydr. Res.* V. 330. P. 529–535.
- Church F.C., Meade J.B., Treanor R.E., Whinna H.C.* 1989. Antithrombin activity of fucoidan // *J. biol. Chem.* 264: P. 3618–3623.
- Rincones R.E., Yu S., Pedersen M.* 1993. Effect of dark treatment on the starch degradation and the agar quality of cultivated *Gracilariopsis lemaneiformis* from Venezuela // *Hydrobiologia*. V. 260 Iss. 1. P. 633–640.
- Rochas C., Lahaye M., Yaphe W.* 1986. Sulfate content of agar and carrageenan determined by infrared spectroscopy // *Bot. Mar.* – V. 29. P. 335–340.
- Seaweed Resources of The World.* 1998. / Critchly A.T., Ohno M. edit. Kanagawa International Fisheries Centre. Jap. Int. Coop. Agency. 430 p.
- Usov A.I., Shashkov A.S.* 1985. Polysaccharides of algae. 34. Detection of iota-carrageenan in *Phyllophora brodiaei* (Turn.) J. Ag. (Rhodophyta) using ¹³C-NMR spectroscopy. // *Bot. Mar.* V. 28. P. 367–383.
- Usov A.I.* 2011. Polysaccharides of the red algae // *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. V. 65:115–217. DOI: 10.1016/B978-0-12-385520-6.00004-2. PMID: 21763512.
- Usov A.I., Bilan M.I., Ustyuzhanina N.E., Nifantiev N.E.* 2022. Fucoidans of brown algae: Comparison of sulfated polysaccharides from *Fucus vesiculosus* and *Ascophyllum nodosum* // *Marine Drugs*. V. 20. 638. DOI: 10.3390/md20100638
- Van de Velde F., Knutsen S.H., Usov A.I., Rollema H.S., Cerezo A.S.* 2002. ¹H and ¹³C high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: application in research and industry. // *Trends Food Sci. Technol.* V. 13. P. 73–92.
- Black Sea.* PhD abstr. in biology. Krasnodar: KSAU. 25 p. (In Rus.).
- Afanasiev D.F.* 2005. Macrophytobenthos of the Russian sector of the Black Sea // *Sea Ecology*. Iss. 68. S. 19–25. (In Rus.).
- Afanasiev D.F.* 2008. Stocks of some species of macrophytes on the Russian shelf of the Black Sea: current state, long-term dynamics and analysis of the causes of change // *Izvestiya TINRO*. V. 155. P. 161–168. (In Rus.).
- Berlinsky N.A., Denga Yu.M., Matveev A.V., Podust O.S., Popov Yu.I., Tretiak I.P.* 2014. Influence of variability of marine environment conditions on the dynamics of Zernov's phyllophora field // *Bulletin of ONU. Ser.: Geographer and geologist. Sciences*. V. 19, no. 2. P. 40–57. (In Rus.).
- Besednova N.N., Zvyagintseva T.N., Andryukov B.G., Zaporozhets T.S., Kuznetsova T.A., Kryzhanovsky S.P., Guseva L.G., Shchelkanov M.Yu.* 2021. Seaweed sulfated polysaccharides as potential means of preventing and treating influenza and COVID-19 // *Antibiotics and Chemotherapy*. V. 66. No. 7–8. P. 50–66. (In Rus.).
- Besednova N.N., Kuznetsova T.A., Zaporozhets T.S., Zvyagintseva T.N.* 2015. Sea brown algae as a source of new antibacterial pharmaceutical substances // *Antibiotics and Chemotherapy*. pp. 31–41. (In Rus.).
- Bilan M.I., Grachev A.A., Shashkov A.S., Usov A.I.* 2005. The structure of fucoidan from the brown alga *Fucus serratus* L. // *Mat. 2nd int. scientific-practical. conf. «Marine coastal ecosystems: algae, invertebrates and their derivatives»*. Moscow: VNIRO Publish. P. 253–258. (In Rus.).
- Bogolitsyn K.G., Druzhinina A.S., Ovchinnikov D.V., Kaplitsin P.A., Shulgina E.V., Parshina A.E.* 2018. Brown algae polyphenols // *Chemistry of plant raw materials*. No. 3. pp. 5–2. (In Rus.).
- Blinova E.I.* 2007. Algae-macrophytes and grasses of the seas of the European part of Russia (flora, distribution, biology, reserves, mariculture). Moscow: VNIRO Publish. 114 p. (In Rus.).
- Burova N.V., Podkorytova A.V.* 2020. Physical and chemical characteristics of agar from red algae of the genus *Ahnfeltia*: recommendations for its use // *Izvestiya KSTU*. No. 56. C. 73–87. (In Rus.).
- Vilkova O.Yu.* 2005. Current state of stocks of the brown alga *Cystoseira* spp. in the Russian part of the Black Sea // «Marine coastal ecosystems: algae, invertebrates and products of their processing». Int. scientific-practical. conf. (October 05–07, 2005, Arkhangelsk). Moscow: VNIRO Publish. P. 20–23. (In Rus.).
- Vozzhinskaya V.B.* 1986. Bottom macrophytes of the White Sea. Moscow: Nauka. 192 p. (In Rus.).
- Glubokovsky M.K., Tarasyuk S.N., Zverkova L.M., Semenyak L.V., Murzov N.N., Petrova N.V., Brazhnik S.Yu., Skakun V.A.* 2012. Raw material base of Russian fisheries in 2012: Areas of Russian jurisdiction. Moscow: VNIRO Publish. 497 p. (In Rus.).
- Gorinova Yu.V., Krasovsky S.A., Simonova O.I., Amelina E.L.* 2016. Inhaled mannitol – a new mucolytic drug for the treatment of cystic fibrosis // *Pulmonology*. V. 26 (6). P. 760–765. DOI: 10.18093/086901892016266760-765. (In Rus.).
- Kalugina A.A.* 1964. Bottom vegetation of the Black Sea off the coast of the North Caucasus // *Reserves of marine plants and their use*. Moscow: Nauka. pp. 26–57. (In Rus.).

REFERENCE

- Amelkina A.S., Antsiferov M. Yu., Bakai Yu.I. et al.* 2022. The state of raw biological resources of the Barents, White and Kara Seas and the North Atlantic in 2022 / ed. K.M. Sokolov. Polar Branch of VNIRO (N.M. Knipovich PINRO). Murmansk: PINRO Publish. 161 p. (In Rus.).
- Aminina N.M., Akulin V.N., Yakush E.V.* 2020. Sea plants – a promising source of feed and fertilizer for agriculture // *Fisheries*. № 5. pp.67–70. (In Rus.).
- Afanasiev D.F.* 2004. Structure and productivity of macrophytobenthos of the North Caucasian shelf of the

- Kalugina-Gutnik A.A.* 1975. Macrophytobenthos of the Black Sea. Kyiv: Naukova dumka. 248 p. (In Rus.).
- Kalugina-Gutnik A.A., Evstigneeva I.K.* 1993. Changes in the species composition and quantitative distribution of phytobenthos in Karkinitzky Bay for the period 1964–1986. // Ecology of the sea. Iss. 43. pp. 98–105. (In Rus.).
- Kaminer K.M.* 1981 a. Phyllophora and zostera in the bays of the northwestern part of the Black Sea // Commercial algae and their use. Moscow: VNIRO Publish. P. 81–87. (In Rus.).
- Kaminer K.M.* 1981 b. *Phyllophora (Phyllophora nervosa (Dc) Grev. and Ph. brodiaei (Turn.) J. Ag.)* of the northwestern part of the Black Sea // Commercial algae and their use. Moscow: VNIRO Publish. P. 87–97. (In Rus.).
- Kizevetter I.V., Sukhoveeva M.V., Shmelkova L.P.* 1981. Seaweed and herbs of the Far Eastern seas. Moscow: Food industry. 113 p. (In Russ.).
- Kireeva M.S.* 1964. Accumulations of loose red algae in the seas of the Soviet Union // Reserves of marine plants and their use. Moscow: Nauka. P. 3–25. (In Rus.).
- Kiselevskiy M.V., Anisimova N. Yu., Bilan M.I., Usov A.I., Ustyuzhanina N.E., Petkevich A.A., Shubina I. Zh., Morozovich, G.E., Nifantiev N.E.* 2022. Prospects for the use of marine sulfated fucose-rich polysaccharides in treatment and prevention of COVID-19 and post-COVID-19 syndrome // Russ. J. Bioorg. Chem. V. 48. № 6. P. 633–547. DOI: 10.31857/S013234232206015X. (In Rus.).
- Mikhailova T.A.* 2019. Vegetation of the red algae belt of the White Sea (European Arctic, Russia) // News of taxonomy of lower plants No. 53(1). P. 39–65. (In Rus.).
- Milchakova I.A.* 2001. Macrophyte resources of the Black Sea: problems of protection and rational use // Ecology of the sea. Iss. 57. P. 7–12. (In Rus.).
- Milchakova N.A., Mironova N.V., Ryabogina V.G.* 2011. Marine plant resources // Commercial bioresources of the Black and Azov Seas. Sevastopol: InBSS Publish. P. 117–139. (In Rus.).
- Minicheva G.G., Kosenko M.N., Shvets A.V.* 2009. Phytobenthos of the Big and Small phyllophora fields as a reflection of the current ecological state of the northwestern part of the Black Sea // Marine Ecological J.T. 8(4). pp. 24–40. (In Rus.).
- Obluchinskaya E.D.* 2005. Technologies of medicinal and preventive medicines from brown algae. Apatity: KSC RAS Publish. 164 p. (In Rus.).
- Obluchinskaya E. D., Pozharitskaya O. N., Flisyuk E. V., Shikov A.N.* 2020. Optimization of the composition and technology for obtaining tablets with fucoidan and their biopharmaceutical evaluation // Chemistry and Pharmaceutical Journal. V. 54. No. 5. P. 38–42. (In Rus.).
- Podkorytova A.V.* 2005. Seaweed – macrophytes and herbs. Moscow: VNIRO Publish. 175 p.
- Podkorytova A.V., Vafina L. Kh., Muravieva E.A., Sharina Z.N.* 2009. Sanitary and hygienic characteristics of brown algae in the White and Barents Seas // Rybprom. No. 4. P. 33–39. (In Rus.).
- Podkorytova A.V., Vafina L. Kh.* 2013. Chemical composition of brown algae of the Black Sea: the genus *Cystoseira*, the prospect of their use // Trudy VNIRO. V. 150. P. 100–107. (In Rus.).
- Podkorytova A.V., Ignatova T.A., Rodina T.V.* 2016. Complex resource-saving technology for processing red algae *Ahnfeltia plicata*, White Sea: production of agar, dietary fiber and feed products // Trudy VNIRO. V. 159. P. 130–142. (In Rus.).
- Podkorytova A.V., Ignatova T.A., Burova N.V., Usov A.I.* 2019. Promising directions for the rational use of commercial red algae of the genus *Ahnfeltia*, harvested in the coastal zones of the Russian seas // Trudy VNIRO. V. 176. P. 14–26. (In Rus.).
- Podkorytova A.V., Ignatova T.A.* 2022. Marine red algae – an inexhaustible source of biologically active substances for medicine and pharmaceuticals // Trudy VNIRO. V. 188. P. 151–165. (In Rus.).
- Podkorytova A.V.* 2023. Polysaccharides of marine brown algae as natural absorbents of radionuclides and heavy metals // Mat. 1st scientific-practical. conf. «The fishery complex of Russia: problems and development prospects», March 29–30, 2023, Moscow. Moscow: VNIRO Publish. P. 333–339. (In Rus.).
- Podkorytova A.V., Roshchina A.N.* 2021. Sea brown algae – a promising source of biologically active substances for medical, pharmaceutical and food applications // Trudy VNIRO. V. 186. P. 156–172. (In Rus.).
- Commercial bioresources of the Black and Azov Seas.* 2011. / V.N. Ereemeev, A.V. Gaevskaya, G.E. Shulman, Yu.A. Zagorodnaya ed. InBSS NAS of Ukraine. Sevastopol: ECOSY-Hydrophysics. 367 p. (In Rus.).
- Repina O.I., Muravieva E.A., Podkorytova A.V.* 2004. Dynamics of the chemical composition of commercial brown algae of the White Sea // Trudy VNIRO. V.143. P. 93–100. (In Rus.).
- Repina O.I.* 2005. Substantiation and development of technology of biologically active substances from fucus algae of the White Sea. PhD abstract in technic. Moscow: VNIRO. 24 p. (In Rus.).
- Roshchina A.N., Baskakova Yu.A., Podkorytova A.V.* 2022. Amino acid composition of proteins of some fucuses of the White Sea // Innovative directions of integration of science, education and production // Mat. III Intl. Scientific and Practical. conf. (Kerch, May 11–15, 2022). Kerch: KSMTU. P. 145–148. (In Rus.).
- Rybalkina O. Yu., Lopatina K.A., Safonova E.A., Efimova L.A.* 2014. Prospects for the use of sodium alginate with different molecular weights in the complex therapy of malignant neoplasms // Bull. of the All-Russian SRC of the SB RAMS. No. 5(99). P. 63–67. (In Rus.).
- Saenko E.M., Marushko E.A.* 2014. The current state of phytocenoses in the coastal waters of the northeastern part of the Black Sea // Botany and natural diversity of the plant world. II All-Russian. scientific internet conf. from int. participation. IP Sinyayev D.N. P. 99–103. (In Rus.).
- Saenko E.M., Marushko E.A.* 2017. State of commercial algae stocks in the northeastern part of the Black Sea in 2014–2015. // Trudy AzNIIRH (results of fishery research in the Azov-Black Sea basin). Sat. scientific works based on research results for 2014–2015. / V.N. Belousov ed. Rostov-on-Don. pp. 125–128. (In Rus.).
- Skrupnik I.A., Sarkisova S.A., Ryasintseva S.I.* 1982. Physiological state of algae under mercury pollution // Experimental water toxicology. No. 8. pp.149–154. (In Rus.).

- Skurikhin I.M., Volgarev M.N. 1987. Chemical composition of food products. Moscow: Agropromizdat. 360 p. (In Rus.).
- Tkachenko F.P., Kostylev E.F., Tretiak I.P. 2012. Macrophyto-benthos of a small phyllophora field (Karkinitzky Bay, Black Sea, Ukraine) // Algologiya. V. 22, No. 3. P. 295–302. (In Rus.).
- Usov A.I. 1985. Polysaccharides of red algae // Progress of carbohydrate chemistry. M.: Nauka. P. 77–96. (In Rus.).
- Usov A.I. 1999. Alginic acids and alginates: methods of analysis, determination of composition and establishment of structure // Uspekhi khimii. V. 68(11). P. 1051–1061. (In Rus.).
- Usov A.I., Smirnova G.P., Bilan M.I., Shashkov A.S. 1998. Algal polysaccharides. 53. Brown alga *Laminaria saccharina* (L.) Lam. as a source of fucoidan // Bioorganic chemistry. V. 24. P. 437–445. (In Rus.).
- Usov A.I., Smirnova G.P., Podkorytova A.V. 2005. New data on the polysaccharide composition of the Black Sea phyllophora // Mat. II int. conf. «Marine coastal ecosystems: algae, invertebrates and their derivatives». Moscow: VNIRO Publish. P. 372–376. (In Rus.).
- Usov A.I., Bilan M.I. 2009. Fucoidans – sulfated polysaccharides of brown algae // Uspekhi khimii. V. 78(8). P. 846–862. (In Rus.).
- Usov A.I., Elashvili M. Ya. 1991. Quantitative determination of 3,6-anhydrogalactose derivatives and specific cleavage of red algae galactans under conditions of reductive hydrolysis // Bioorganic Chemistry. V. 17. P. 839–848. (In Rus.).
- Fan Vinh, Podkorytova A.V., Ignatova T.A., Usov A.I. 2010. Cultivation and processing of red carragino-phyte algae in Vietnam // Rybprom. No. 3. P. 26–31. (In Rus.).
- Khotimchenko S.V. 2003. Lipids of marine macrophytic algae and grasses. Structure, distribution, analysis. Vladivostok: Dalnauka. 230 p. (In Rus.).
- Khriforova N.K., Chernova E.N. 2005. Comparison of the content of heavy metals in brown algae and sea grasses // DAS. V. 400. No. 4. P. 571–573. (In Rus.).
- Shtilman M.I., Podkorytova A.V., Nemtsev S.V. et al. 2015. // Technology of polymers for medical and biological purposes. polymers of natural origin. / M.I. Shtilman ed. Moscow: BINOM. Knowledge laboratory. 328 p. (In Rus.).
- Encyclopedia «Food Technologies». 2019. Technologies of the fishing industry in 2 parts. Moscow: VNIRO Publish. 405 p. (In Rus.).
- Al Monla R., Dassouki Z., Sari-Chmayssem N., Mawlawi H., Gali-Muhtasib H. 2022. Fucoidan and Alginate from the Brown Algae *Colpomenia sinuosa* and Their Combination with Vitamin C Trigger Apoptosis in Colon Cancer // Molecules. V. 27 (2). 358. DOI: 10.3390/molecules27020358
- Ariedea M.B., Candido T.M., Morocho J.A.L., Robles V.M.V., de Carvahob J.K.M., Babya A.R. 2017. Cosmetic attributes of algae: A review // Algal Research. V. 25. P. 483–487.
- Bilan M.I., Grachev A.A., Ustuzhanina N.E., Shashkov A.S., Nifantiev N.E., Usov A.I. 2004. A highly regular fraction of a fucoidan from the brown seaweed *Fucus distichus* L. // Carbohydrate Research, 339(3), 511–517.
- Bilan M.I., Grachev A.A., Shashkov A.S., Nifantiev N.E., Usov A.I. 2006. Structure of a fucoidan from the brown seaweed *Fucus serratus* L. // Carbohydrate Research, 341(2), 238–245.
- Bilan M.I., Usov A.I., Grachev A.A., Nifantiev N.E., Shashkov A.S., Kelly M., Sanderson C.J. 2010. Further studies on the composition and structure of a fucoidan preparation from the brown alga *Saccharina latissima* // Carbohydrate Research. V. 345. № 14. P. 2038–2047.
- Bleakley S., Hayes M. 2017. Algal Proteins: extraction, application and challenges concerning production // Foods. № 6. P. 1–34.
- Chevolot L., Mulloy B., Ratiscol J., Foucault A., Collic-Jouault S. 2001. A disaccharide repeat unit is the major structure in fucoidans from two species of brown algae // Carbohydr. Res. V. 330. P. 529–535.
- Church F.C., Meade J.B., Treanor R.E., Whinna H.C. 1989. Antithrombin activity of fucoidan // J. biol. Chem. V. 264. P. 3618–3623.
- Dominguez H. 2013. Functional ingredients from algae for foods and nutraceuticals. Cambridge: Woodhead publishing limited. 734 p.
- Milchakova N. 2011. Marine Plants of the Black Sea. An Illustrated Field Guide. Sevastopol: DigitPrint. 144 p.
- Misurcova L., Kracmar S., Klejduš B., Vacek J. 2010. Nitrogen content, dietary fiber, and digestibility in algal food products // Czech J. of food sciences. № 28. P. 27–35.
- Painter T.J. 1983. Algal polysaccharides. // The polysaccharides. / Ed. G.O. Aspinall. N.Y.: Acad. Press. V. 2. P. 195–285.
- Rincones R.E., Yu S., Pedersen M. 1993. Effect of dark treatment on the starch degradation and the agar quality of cultivated *Gracilariaopsis lemaneiformis* from Venezuela // Hydrobiologia. V. 260. Iss. 1. P. 633–640.
- Rochas C., Lahaye M., Yaphe W. 1986. Sulfate content of agar and carrageenan determined by infrared spectroscopy // Bot. Mar. V. 29. P. 335–340.
- Seaweed Resources of The World. 1998. / Critchly A.T., Ohno M. ed. Kanagawa International Fisheries Centre. Jap. Int. Coop. Agency. 430 p.
- Usov A.I., Shashkov A.S. 1985. Polysaccharides of algae. 34. Detection of iota-carrageenan in *Phyllophora brodiaei* (Turn.) J. Ag. (Rhodophyta) using ¹³C-NMR spectroscopy. // Bot. Mar. V. 28. P. 367–383.
- Usov A.I. 2011. Polysaccharides of the red algae // Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry. V. 65. P. 115–217. DOI: 10.1016/B978-0-12-385520-6.00004-2. PMID: 21763512.
- Usov A.I., Bilan M.I., Ustyuzhanina N.E., Nifantiev N.E. 2022. Fucoidans of brown algae: Comparison of sulfated polysaccharides from *Fucus vesiculosus* and *Ascophyllum nodosum* // Marine Drugs. V. 20. 638. DOI: 10.3390/md20100638
- Van de Velde F., Knutsen S.H., Usov A.I., Rollema H.S., Cerezo A.S. 2002. ¹H and ¹³C high resolution NMR spectroscopy of carrageenans: application in research and industry. // Trends Food Sci. Technol. V. 13. P. 73–92.

Поступила в редакцию 23.08.2023 г.
Принята после рецензии 01.09.2023 г.