

Научная статья
УДК 57.044
doi:10.37614/2949-1185.2024.3.3.005

СРАВНИТЕЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ЭЛЕМЕНТОВ И БИОХИМИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ СТЕРИЛЬНЫХ И ФЕРТИЛЬНЫХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ *ASCOPHYLLUM NODOSUM*

**Анна Васильевна Даурцева^{1,2}, Елена Вячеславовна Горшенина^{1,2},
Екатерина Дмитриевна Облучинская¹**

¹Мурманский морской биологический институт Российской академии наук, г. Мурманск, Россия,

²Мурманский арктический университет, г. Мурманск, Россия

tav.mmbi@yandex.ru

Аннотация

Бурые водоросли – ценный возобновляемый биоресурс, вместе с тем важный организм для мониторинга в связи с антропогенным воздействием в Арктике. В обоих случаях содержание природных элементов и их потенциальные сезонные колебания важны для разработки программы мониторинга и планирования добычи водорослей. Проведено сравнительное исследование влияния репродуктивной фазы и биохимических характеристик на элементный состав *Ascophyllum nodosum* из морей Баренцева, Ирмингера и Норвежского. Изучено содержание полисахаридов (альгиновой кислоты, ламинарана, фукоидана и маннита), полифенолов и 12 элементов. Показано, что содержание Fe, Al, Co, Cu значительно коррелирует попарно вне зависимости от наличия у водорослей рецептакулов ($r = 0.71–0.95$ при $p < 0.05$). Установлено, что содержание альгиновой кислоты значительно коррелирует с Co, Ca, Cu, As, Rb ($r = -0.95, -0.89, -0.89, -0.88, -0.81$ соответственно при $p < 0.05$) в стерильных водорослях *A. nodosum*. Также для стерильных особей характерна прямая корреляция маннита с Ca, Cu, Co, Rb, Sr, Al, Ba, Fe, Mn, ($r = 0.98, 0.95, 0.93, 0.92, 0.91, 0.89, 0.82, 0.78, 0.76$ соответственно при $p < 0.05$) и полифенолов с Zn ($r = 0.94$ при $p < 0.05$) и As ($r = 0.85$ при $p < 0.05$). Впервые выявлена прямая корреляционная зависимость накопления альгиновой кислоты и фукоидана для *A. nodosum* из морей Арктики, которая не связана с репродуктивной фазой водорослей.

Ключевые слова:

Ascophyllum nodosum, маннит, альгиновая кислота, фукоидан, полифенолы, элементы

Original article

COMPARATIVE STUDY OF ELEMENTS AND BIOCHEMICAL COMPONENTS OF STERILE AND FERTILE BROWN ALGAE *ASCOPHYLLUM NODOSUM*

Anna V. Daurtseva^{1,2}, Elena V. Gorshenina^{1,2}, Ekaterina D. Obluchinskaya¹

¹Murmansk Marine Biological Institute of the Russian Academy of Sciences, Murmansk, Russia

²Murmansk Arctic University, Murmansk, Russia

tav.mmbi@yandex.ru

Abstract

Brown algae are a valuable renewable bioresource and are also important organisms to monitor due to anthropogenic impacts in the Arctic. In both cases, the content of natural elements and their potential seasonal variations are important knowledge for developing a monitoring program and planning biomass collection. The purpose of this work was a comparative study of the influence of the reproductive phase and biochemical characteristics on the elemental composition of *Ascophyllum nodosum* from the Barents Sea, the Irminger Sea and the Norwegian Sea. The content of polysaccharides (alginic acid, laminaran, fucoidan and mannitol) and 12 elements was studied. It was shown that the content of Fe, Al, Co, Cu correlates significantly in pairs, regardless of the presence of receptacles in algae ($r = 0.71–0.95$, $p < 0.05$). It has been shown that the content of alginic acid significantly correlates with Co, Ca, Cu, As, Rb ($r = -0.95, -0.89, -0.89, -0.88, -0.81$, $p < 0.05$, respectively) in sterile algae *A. nodosum*. Also for sterile individuals, a direct correlation of mannitol with Ca, Cu, Co, Rb, Sr, Al, Ba, Fe, Mn was noted ($r = 0.98, 0.95, 0.93, 0.92, 0.91, 0.89, 0.82, 0.78, 0.76$, $p < 0.05$, respectively) and polyphenols with Zn ($r = 0.94$ at $p < 0.05$) and As ($r = 0.85$ at $p < 0.05$). For the first time, a direct correlation between the accumulation of alginic acid and fucoidan has been revealed for *A. nodosum* from the Arctic seas, which is not associated with the reproductive phase of the algae.

Keywords:

Ascophyllum nodosum, mannitol, alginic acid, fucoidan, polyphenols, elements

Введение

Арктические бурые водоросли *Ascophyllum nodosum* (Linnaeus) Le Jolis относятся к ценным морским биоресурсам. Потенциальная изменчивость содержания в них элементов и природных соединений позволяет использовать их в мониторинге, а также планировать их добычу.

Ascophyllum nodosum – распространенная бурая водоросль, встречающаяся на защищенных, приливных и скалистых берегах. Аскофиллум используется в производстве альгината, удобрений, кормов для животных и косметики (A concise ..., 2020), богат разнообразными биологически активными веществами (БАВ), среди которых полифенолы (14–20 %) и уникальные полисахариды: альгиновая кислота (12–33 %), фукоидан (10–11 %), ламинаран (0.5–2.7 %), а также маннит (5–12 %) (Подкорытова, Рощина, 2021).

Морские водоросли являются доминирующими организмами в прибрежной среде. Загрязнение металлами морских акваторий может негативно влиять на их физиологические и биохимические параметры. Изучение содержания металлов в морских водорослях дает информацию о воздействии загрязнения не только на них, но и на экосистемы морей в целом.

При разработке программ мониторинга важно учитывать репродуктивное состояние водорослей, а также различия в накоплении некоторых БАВ и металлов разными видами бурых водорослей, которые обусловлены их физиологией (Ryan et al., 2012).

В проведенном ранее исследовании (*Ascophyllum* ..., 2024) показано, что образцы *A. nodosum*, собранные в Баренцевом море, а также в море Ирмингера и Норвежском на разных репродуктивных стадиях демонстрировали зависимость содержания элементов от солености, температуры, места отбора проб и фазы размножения.

Цель данной работы – оценка влияния репродуктивной фазы и биохимических характеристик на элементный состав *A. nodosum* из арктических морей.

Материал и методы

Образцы бурых водорослей вида *A. nodosum* были собраны в прибрежных зонах морей Ирмингера, Норвежского и Баренцева в 2019 г.

Содержание маннита в образцах *A. nodosum* определяли спектрофотометрически при длине волны 597 нм (Shimadzu UV 1800, Shimadzu, Kyoto, Japan, Japan) согласно модифицированной методике (Obluchinskaya, 2008), в качестве стандартного образца (образца сравнения) использовался маннит.

Количество альгината устанавливали в результате проведения реакции с 3,5-диметилфенолом и серной кислотой, оптическая плотность измерялась при 400 и 450 нм (Usov et al, 1995). В качестве стандартного образца применялся альгинат натрия.

Для определения содержания фукоидана образцы морских водорослей обрабатывали по методике (Usov et al, 2001) и использовали цистеин-сернокислотный метод (Dische, Shettles, 1948), стандартом служила L-фукоза.

Фукоидан для анализа моносахаридного состава гидролизовали 2 М трифторуксусной кислотой (0.5 мл) при 121 °С в течение 2 ч. Затем образцы охлаждали на ледяной бане и центрифугировали при 5000 об/мин в течение 5 мин, pH жидкой фракции доводили до 7 с помощью 2 М NaOH (Obluchinskaya, Daurtseva, 2020). Моносахариды определяли с помощью высокоэффективной жидкостной хроматографии (HPLC Model LC 20 AT Prominence, Shimadzu, Киото, Япония) с детектором показателя преломления (RID-10A, Shimadzu, Киото, Япония) (Extraction ..., 2013).

Содержание ламинарана в образцах оценивали путем измерения концентрации восстанавливающих сахаров (в виде глюкозы и олигомеров глюкозы) после гидролиза. Восстанавливающие сахара определяли спектрофотометрически при 500 нм глюкозооксидазным методом (Huggett, Nixoh, 1957). В качестве стандарта использовали глюкозу.

Для анализа общего содержания полифенолов образцы *A. nodosum* (2 г) экстрагировали трижды 50 мл водного раствора 60 %-го метанола в темном месте при комнатной температуре в течение 24 ч при непрерывном перемешивании при 200 об/мин на мульти-ротаторе Multi Bio RS-24 (ООО «Биосан»,

г. Рига, Латвия). Затем смеси центрифугировали при 3500 об/мин в течение 10 мин, фильтровали (фильтровальная бумага Whatman № 1) и объединяли. Фильтрат концентрировали до сухого состояния при пониженном давлении с использованием роторного испарителя IR-1m (ПАО «Химлаборатория», г. Клин, Россия) для удаления метанола, а остаток растворяли в мерных колбах объемом 25 мл с 60 %-м водным раствором метанола и фильтровали. Полифенолы в экстрактах *A. nodosum* анализировали спектрофотометрически (спектрофотометр Shimadzu UV 1800, г. Киото, Япония) при 750 нм с использованием реагента Фолина–Чокалтеу (Phytochemical ..., 2018). Полифенолы определяли как эквивалент 1 мг флороглюцинола на 1 г абсолютно сухой массы (а.с.м) водорослей.

Для проведения элементного анализа образцы *A. nodosum* были обработаны по методу (Phytochemical ..., 2018). Элементы анализировали на оптико-эмиссионном спектрофотометре с индуктивно связанной плазмой PerkinElmer® Optima™8000 (ICP-OES) (PerkinElmer, Inc., Шелтон, Коннектикут, США). Подробности описаны ранее (The biochemical ..., 2022; *Ascophyllum* ..., 2024).

Все измерения проведены в трехкратной повторности, а результаты выражены в миллиграммах на грамм абсолютно сухой массы водорослей.

О наличии связей между содержанием соединений судили при критическом уровне достоверности $p < 0.05$. Для определения линейного коэффициента корреляции Пирсона r и других расчетов, а также построения графиков использовали пакет программ Microsoft Excel.

Результаты и обсуждение

Сведения о количестве в арктических водорослях *A. nodosum* таких БАВ как полифенолы, маннит, фукоидан, альгинат, ламинаран представлены в работе Е. Д. Облучинской с соавторами (*Ascophyllum* ..., 2024). Среднее содержание БАВ в *A. nodosum* из трех арктических морей показано на диаграмме (рис. 1).

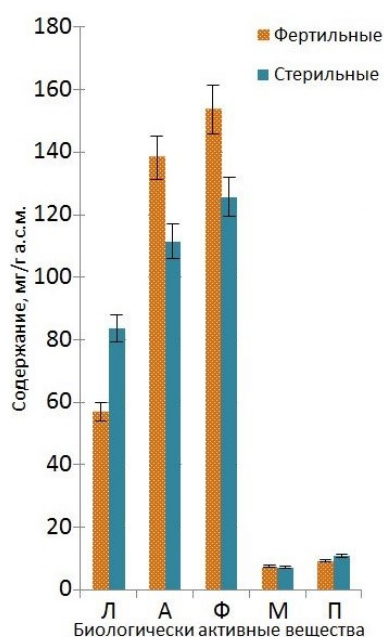


Рис. 1. Среднее содержание БАВ в образцах *A. nodosum* из арктических морей:

Л – ламинаран, А – альгинат, Ф – фукоидан, М – маннит, П – полифенолы

Fig. 1. Average content of biologically active substances in *A. nodosum* samples from different regions of the Arctic:

Л – laminaran, А – alginate, Ф – fucoidan, М – mannitol, П – polyphenols

Содержание металлов в образцах *A. nodosum* представлено на диаграммах (рис. 2). Концентрации элементов разнятся в зависимости от места сбора и стадии размножения водорослей.

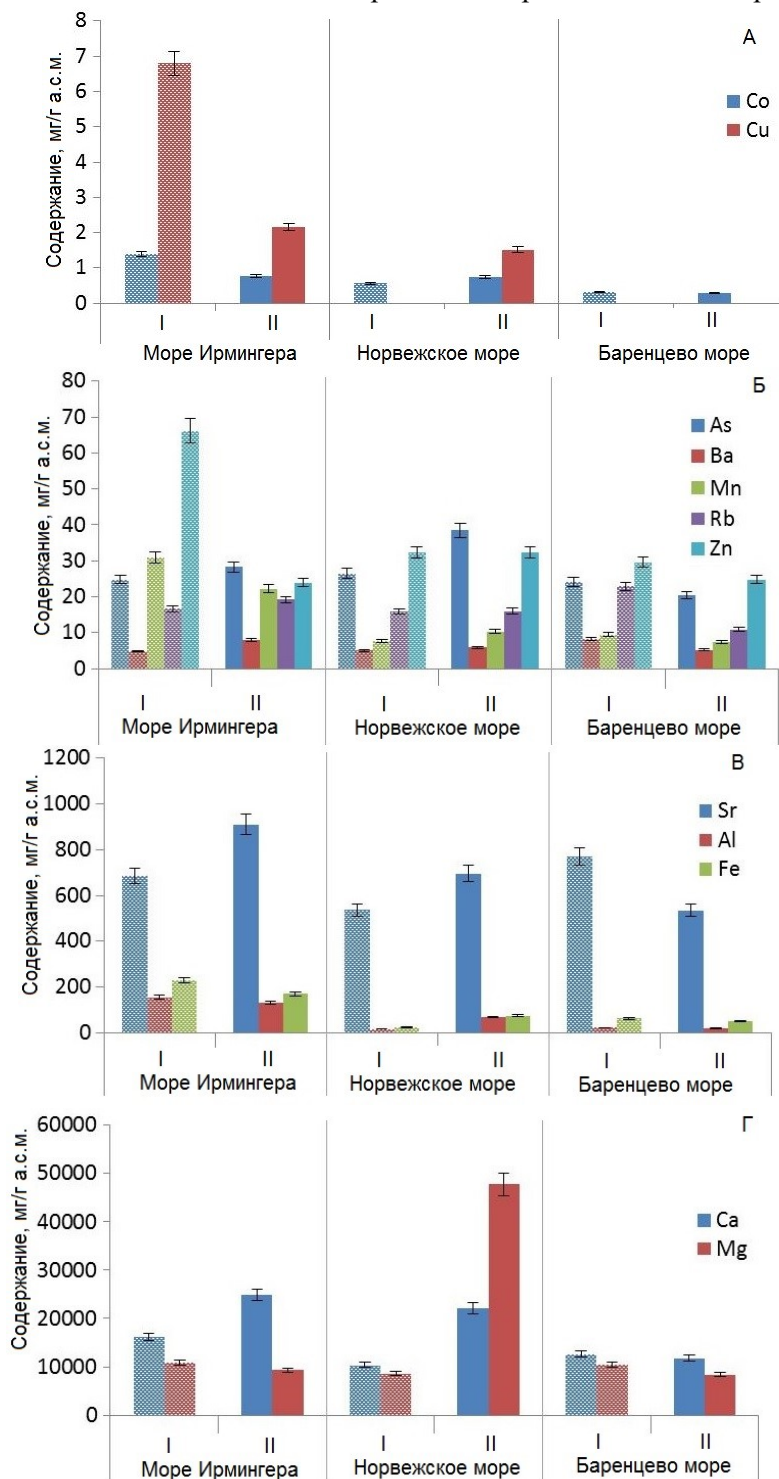


Рис. 2. Содержание элементов в образцах *A. nodosum* (I – фертильные, II – стерильные) из арктических морей: А – Co, Cu; Б – As, Ba, Mn, Rb, Zn; В – Sr, Al, Fe; Г – Ca, Mg

Fig. 2. Co, Cu content in *A. nodosum* (I – fertile, II – sterile) samples from different regions of the Arctic: А – Co, Cu; Б – As, Ba, Mn, Rb, Zn; В – Sr, Al, Fe; Г – Ca, Mg

У *A. nodosum* концентрация элементов зависела от репродуктивной фазы. В образцах из моря Ирмингера содержание As, Ba, Rb, Co, Cu, Al, Fe, Mg увеличивалось от стерильной к фертильной фазе. Для водорослей из Норвежского моря выявлено, что концентрация рассмотренных нами элементов (за исключением Mg) была выше в стерильную фазу, в то время как в водорослях Баренцева моря, наоборот, содержание 12 элементов увеличивалось от фертильной фазы к стерильной.

На основании данных о содержании элементов и биохимических компонентов стерильных и фертильных образцов бурых водорослей *A. nodosum* были построены корреляционные матрицы, показывающие коэффициенты корреляции Пирсона между рассматриваемыми компонентами *A. nodosum* (рисунки 3, 4, 5, 6).

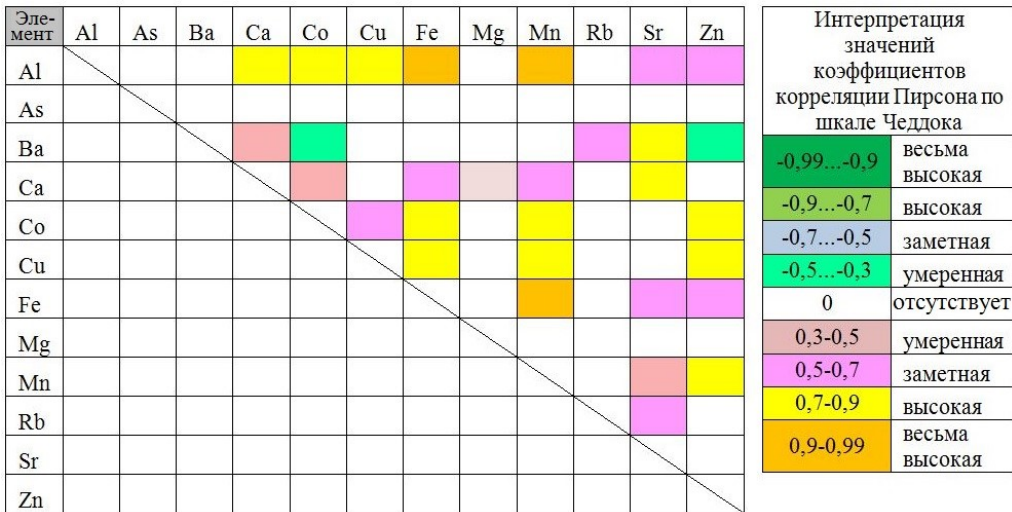


Рис. 3. Матрица, показывающая коэффициенты корреляции Пирсона между элементами во всех образцах *A. nodosum*

Fig. 3. Matrix showing Pearson correlation coefficients between elements in all *A. nodosum* samples

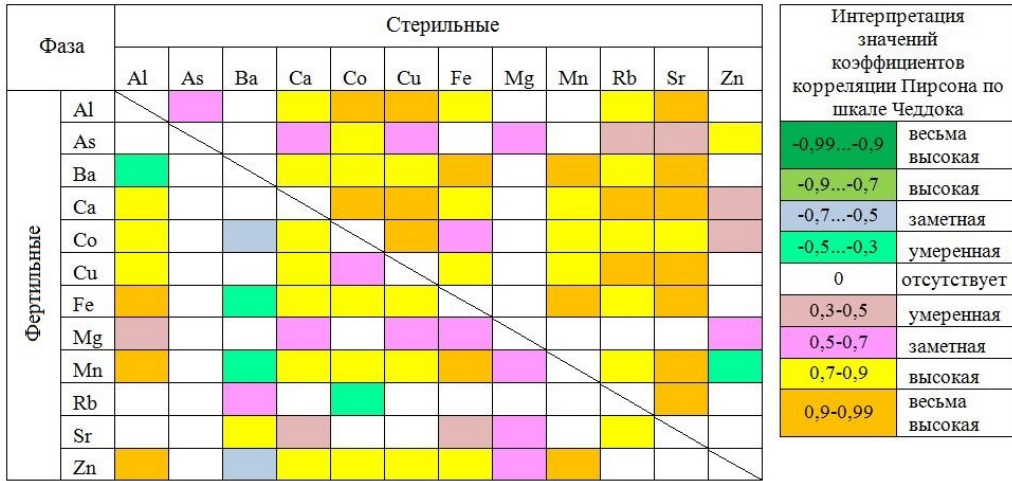


Рис. 4. Матрица, показывающая коэффициенты корреляции Пирсона между элементами в фертильных и стерильных образцах *A. nodosum*

Fig. 4. Matrix showing Pearson correlation coefficients between elements in fertile and sterile *A. nodosum* samples

Обнаружено, что содержание Fe, Al, Co и Cu значимо коррелирует попарно вне зависимости от наличия у водорослей рецептакулов ($r = 0.71-0.95$ при $p < 0.05$) (рис. 3). Так же отмечена сильная корреляция этих металлов с маннитом в стерильной фазе водорослей (при $p < 0.05$) (рис. 5).

Стерильные	Al	As	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Rb	Sr	Zn	Интерпретация значений коэффициентов корреляции Пирсона по шкале Чеддока
Полифенолы													
Маннит													
Фукоидан													
Альгинат													
Ламинаран													
Фертильные	Al	As	Ba	Ca	Co	Cu	Fe	Mg	Mn	Rb	Sr	Zn	Интерпретация значений коэффициентов корреляции Пирсона по шкале Чеддока
Полифенолы													
Маннит													
Фукоидан													
Альгинат													
Ламинаран													

Рис. 5. Матрица, показывающая коэффициенты корреляции Пирсона между элементами и БАВ в стерильных и фертильных образцах *A. nodosum*
Fig. 5. Matrix showing Pearson correlation coefficients between elements and biologically active substances in sterile and fertile *A. nodosum* samples

Стерильные	Полифенолы	Маннит	Фукоидан	Альгинат	Ламинаран	Интерпретация значений коэффициентов корреляции Пирсона по шкале Чеддока
Полифенолы						
Маннит						
Фукоидан						
Альгинат						
Ламинаран						
Фертильные	Полифенолы	Маннит	Фукоидан	Альгинат	Ламинаран	Интерпретация значений коэффициентов корреляции Пирсона по шкале Чеддока
Полифенолы						
Маннит						
Фукоидан						
Альгинат						
Ламинаран						

Рис. 6. Матрица, показывающая коэффициенты корреляции Пирсона между БАВ в стерильных и фертильных образцах *A. nodosum*
Fig. 6. Matrix showing Pearson correlation coefficients between biologically active substances in sterile and fertile *A. nodosum* samples

В период размножения отмечена положительная корреляция содержания Zn и Mn ($r = 0.93$ при $p < 0.05$), которая в стерильном периоде менее значима и отрицательна ($r = -0.34$ при $p < 0.05$) (рис. 4). Обратная корреляция в фертильную фазу и прямая – в стерильную фазу наблюдается у Co с Ba ($r = -0.61$ и $r = 0.70$ при $p < 0.05$), Fe с Ba ($r = -0.31$ и $r = 0.95$ при $p < 0.05$) и Mn с Ba ($r = -0.39$ и $r = 0.96$ при $p < 0.05$) (рис. 4). Положительная взаимосвязь этих элементов также описана для фукусовых водорослей из Гренландии без учета фазы размножения (Wegeberg et al., 2023). Примечательно, что относительно Mg высоких корреляций не выявлено ни с одним из рассматриваемых в данном исследовании показателей.

У водорослей *A. nodosum* в стерильной фазе отмечена корреляция для большинства представленных в этом исследовании металлов с такими веществами водорослей как ламинаран, альгинат, фукоидан. В то время как у маннита с этими же элементами корреляции положительные.

Установлено, что содержание альгиновой кислоты в стерильных образцах *A. nodosum* имеет обратную корреляцию с концентрацией элементов Al, As, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mg, Mn, Rb, Sr, Zn ($r = -0.62, -0.88, -0.52, -0.89, -0.95, -0.89, -0.43, -0.34, -0.50, -0.81, -0.68, -0.52$ соответственно при $p < 0.05$), а в фертильных образцах – прямую корреляцию с Ba, Ca, Mg, Sr ($r = 0.58, 0.32, 0.47, 0.40$ соответственно при $p < 0.05$) и обратную с содержанием As ($r = -0.45$ при $p < 0.05$) (рис. 5). Эти данные эквивалентны с таковыми, полученными ранее для *Fucus distichus* (Облучинская и др., 2023).

Также можно отметить наличие обратной корреляции в стерильных образцах без рецептакулов для ламинарана с Al, As, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr ($r = -0.80, -0.34, -0.84, -0.81, -0.82, -0.89, -0.82, -0.95, -0.80, -0.84$ соответственно при $p < 0.05$), а также с Ba ($r = -0.61$) в фертильной фазе (рис. 5).

Концентрация маннита в стерильных особях *A. nodosum* имеет прямую корреляцию с концентрацией элементов Al, As, Ba, Ca, Co, Cu, Fe, Mn, Rb, Sr, Zn ($r = 0.88, 0.68, 0.82, 0.98, 0.93, 0.95, 0.78, 0.76, 0.92, 0.91, 0.33$ соответственно при $p < 0.05$), а в фертильных образцах – обратную корреляцию с As и Ba ($r = -0.33$ и $r = -0.36$ при $p < 0.05$) (рис. 5).

Для полифенольных соединений обнаружена прямая корреляция и в стерильную, и в фертильную фазы с такими металлами как Al, Co, Cu, Zn, а также высокая корреляция с тяжелым металлом As ($r = 0.85$ при $p < 0.05$) и весьма высокая с эссенциальным металлом Zn ($r = 0.94$ при $p < 0.05$) (рис. 5).

Содержание фукоидана в стерильных особях *A. nodosum* имеет обратную корреляцию с концентрацией элементов Co, Cu, Ca, As, Rb, Mn, Sr, Al, Ba, Mg, Fe ($r = -0.88, -0.85, -0.76, -0.72, -0.69, -0.61, -0.58, -0.50, -0.49, -0.40, -0.39$ соответственно при $p < 0.05$), а в фертильных образцах – прямую корреляцию с Ba, Mg и Sr ($r = 0.66, 0.60$ и 0.58 соответственно при $p < 0.05$) (рис. 5).

Также можно отметить обратную корреляцию между уровнем полифенолов и альгиновой кислоты (в стерильную фазу $r = -0.72$, в фертильную – $r = -0.30$) (рис. 6). Прямая корреляция замечена у полифенолов с маннитом (в стерильную фазу $r = 0.56$, в фертильную – $r = 0.54$ при $p < 0.05$) (рис. 6), а также у альгиновой кислоты с фукоиданом (в стерильную фазу $r = 0.87$, в фертильную – $r = 0.79$ при $p < 0.05$) (рис. 5).

В зависимости от наличия рецептакулов наблюдается корреляция у ламинарана с фукоиданом: в стерильной стадии корреляция прямая ($r = 0.76$), в фертильной – обратная ($r = -0.44$ при $p < 0.05$) (рис. 6).

Отмеченное нами наличие прямой сильной корреляции между содержанием в *A. nodosum* фукоидана и альгиновой кислоты (рис. 6) противоположно обнаруженной зависимости в *F. vesiculosus* (Облучинская и др., 2023). Эти вариации могут быть вызваны физиологическими особенностями (реакцией фотосинтеза, скоростью роста и усвоением питательных веществ) видов макроводорослей (Pecol, Rivers, 1995; Villares et al., 2017). Установлено, что разница в накоплении тяжелых металлов между *A. nodosum* и *F. vesiculosus* соответствует таковому в содержании фенолов (Pedersen, 1984).

Элементы в растениях можно разделить на несколько групп, из которых наибольший интерес для нас представляют эссенциальные (являющиеся физиологически необходимыми для жизнедеятельности живых организмов – Fe, Cu, I, Zn, Ca, Mn, Se и т. д.) и токсичные (способные проявлять токсические свойства даже при самых незначительных концентрациях – Al, Pb, Co, Cr, Ag, Be и т. д.). В допустимых концентрациях эссенциальные элементы выполняют многие функции в клетках живых организмов, принимая участие в процессах жизнедеятельности. Отсутствие или недостаточное поступление данных элементов приводит к нарушению процессов жизнедеятельности и развитию признаков его дефицита в растительном организме (Титов и др., 2011; Ширяева, Ширяева, 2021). Различные перераспределения элементов у водных растений (у которых поглощение элементов может происходить через все части слоевища в течение года) должны отражать либо внутренний дефицит каких-либо элементов в метаболически активных тканях, либо свободный резерв для дальнейшего их использования.

Однако следует отметить, что разные элементы могут иметь химическое сродство, отсюда возможны ситуации конкуренции или замены эссенциальных на токсичные (Taxonomis ..., 1983). Так, например, Sr и Ba имеют сходные химические свойства с Ca, но ни один из них не является необходимым для роста растений. Однако оба эти элемента могут присутствовать в среде в значительных количествах и прямо или косвенно влиять на рост растений (Содержание ..., 2019). Rb может частично заменять K, который присутствует почти во всех тканях и органах растений, но большие его количества накапливаются в молодых растущих тканях. При калиевом дефиците Rb может стимулировать рост растения (El-Sheikh, Ulrich, 1967).

Обнаруженные нами корреляции также свидетельствуют о наличии взаимосвязей в накоплении элементов и БАВ, что в свою очередь требует дальнейшего изучения в контексте биохимии и физиологии водорослей.

Маннит почти повсеместно присутствует в бурых водорослях, являясь основным продуктом фотосинтеза (Усов, Ключкова, 1994). Об изменчивости содержания маннита в морских бурых водорослях сообщалось во многих исследованиях (The osmotic ..., 1985). Так, например, концентрация маннита резко снижалась (на 72 %) у водорослей *S. fusiforme* при остром стрессе, вызванном избытком Cu, и лишь на 14 % – при хроническом стрессе, что указывает на увеличение проницаемости клеток (Equilibrium ..., 2014). У некоторых дрожжей добавление Cu^{2+} активирует маннитдегидрогеназу, участвующую в биосинтезе маннита, что приводит к увеличению продукции маннита. Однако мало что известно о влиянии Cu на эти ферменты, участвующие в метаболизме маннита, особенно у бурых водорослей. В клеточной мембране Cu может влиять на проницаемость клеток (Overnell, 1975; Sunda, Huntsman, 1983).

Было показано, что морские водоросли с большим количеством отрицательно заряженных групп за счет наличия полисахаридов в клеточной стенке могут накапливать в ней больше металлов (Fourest, Volesky, 1997) и что эти морские водоросли могут увеличивать количество биомолекул с отрицательным зарядом в ответ на токсичность тяжелых металлов (Brown ..., 2010). Это указывает не только на то, что клеточная стенка действует как место связывания катионов, но и на то, что морские водоросли могут активно использовать клеточную стенку для предотвращения токсического действия катионов (Do we ..., 2023). Так, например, альгинаты в основном отвечают за естественную ионообменную способность бурых водорослей. Их уникальная макромолекулярная структура приводит к селективному связыванию металлов (Davis et al., 2003).

Альгинаты играют ключевую роль в биосорбции бурыми водорослями, поскольку было показано, что при связывании с альгинатом между металлами происходит ионный обмен. Есть данные об усиленном высвобождении ионов (Ca^{2+} , K^{+} , Mg^{2+} , Na^{+}) из водоросли *A. nodosum* при реакции с водным раствором, содержащим Co, по сравнению с раствором, не содержащим Co (Kuyucak, Volesky, 1989; Davis et al., 2003).

Однако это не единственный механизм, которым обладают морские водоросли для предотвращения токсического действия металлов. Как только металлы попадают в клетки, морские водоросли вырабатывают антиоксиданты, препятствуя окислению клеточных компонентов, вызванного активными формами кислорода (АФК), тем самым предотвращая токсическое повреждение, а также они могут вырабатывать хелаторы металлов для инактивации катионов (Heavy ..., 2003; Moenne et al., 2016). Морские водоросли выделяют из своих клеток растворенные полифенольные соединения, которые хелатируют металлы в толще воды, тем самым изменяя их биодоступность в окружающей воде и уменьшая накопление и поглощение клетками (Connan, Stengel, 2011). Эти полифенольные соединения в больших количествах выделяются бурыми водорослями и являются важными хелаторами металлов в окружающей среде (Ragan, Jensen, 1979; Ragan et al., 1980; Sueur et al., 1982; The release ..., 1999; Swanson, Druehl, 2002; Extra-cellular ..., 2006). Фенольные соединения связаны с физодами (очень мелкими вакуолями) в клетках бурых морских водорослей. Их содержание отличается у видов бурых водорослей, а также в разных частях слоевищ (Haug, Larsen, 1958; Pedersen, 1984), а выделение может быть вызвано различными причинами, которые могут влиять на способность конкретных тканей водорослей накапливать металлы (Ragan, Jensen, 1979; Swanson, Druehl, 2002; Extra-cellular ..., 2006).

Выявленную в данном исследовании высокую положительную корреляцию полифенолов с Zn (рисунки 5, 6) можно объяснить селективностью данной группы БАВ к этому металлу (Myklestad et al., 1978). Цинк поглощается посредством мембранного транспорта и связывается с веществами внутри мембран, имеющими высокое сродство к цинку (Skipnes et al., 1975).

Для *A. nodosum* в период размножения нами отмечена прямая корреляция содержания Zn и Mn, которая в стерильном периоде становится обратной. Такая же обратная корреляция была описана для бурой водоросли *Palmaria lanosa* (Ryan et al., 2012). В другом исследовании было обнаружено, что

поглощение Mn у *Chlorella salina* ингибируется Zn (Garnham et al., 1992). При изучении фитопланктона аналогичная тенденция была замечена у диатомовых водорослей *Thalassiosira pseudonana* (Sunda, Huntsman, 1998). Известно, что участки координации металлов биологических лигандов не являются полностью специфичными для одного элемента. Следовательно, биологические лиганды, предназначенные для связывания предполагаемого эссенциального элемента, будут также связывать аналогичные конкурирующие металлы. Часто происходит конкуренция за связывание металлов с участками поглощения эссенциальных элементов, такими как участки для Mn. Ингибирование поглощения Mn фитопланктоном конкурирующими металлами, такими как Zn, может быть результатом как прямого связывания этих металлов с участками мембранного транспорта, так и внутриклеточного связывания с контрольными участками (Sunda, Huntsman, 1998).

Выводы

Мы сравнили фертильные и стерильные водоросли *A. nodosum* из разных арктических морей (Баренцева, Ирмингера, Норвежского), оценив влияние репродуктивной стадии и биохимических характеристик на элементный состав.

Обнаружено, что содержание Fe, Al, Co и Cu значимо коррелирует попарно вне зависимости от наличия у водорослей рецептакулов ($r = 0.71–0.95$ при $p < 0.05$). Отмечена сильная корреляция этих металлов с маннитом в стерильной фазе водорослей. Показано, что содержание альгиновой кислоты значимо коррелирует с Co, Ca, Cu, As, Rb ($r = -0.95, -0.89, -0.89, -0.88, -0.81$ соответственно при $p < 0.05$) в стерильных водорослях *A. nodosum*. Так же для таких водорослей отмечена прямая корреляция маннита с Ca, Cu, Co, Rb, Sr, Al, Ba, Fe, Mn ($r = 0.98, 0.95, 0.93, 0.92, 0.91, 0.89, 0.82, 0.78, 0.76$ соответственно при $p < 0.05$) и полифенолов с Zn и As ($r = 0.94$ и $r = 0.85$ при $p < 0.05$). Впервые выявлена прямая корреляционная зависимость накопления альгиновой кислоты и фукоидана для *A. nodosum* из морей Арктики, которая не связана с репродуктивной фазой водорослей.

Работа выполнена по теме «Природоподобные технологии в извлечении биологически активных веществ водорослей и беспозвоночных Арктики, фундаментальные и практические аспекты» (№ госрегистрации 124013000732-7) в рамках государственного задания ММБИ РАН.

Список литературы

1. Облучинская Е. Д., Горшенина Е. В., Пожарицкая О. Н. Влияние географического положения мест сбора арктического *Fucus distichus* L. на накопление металлов и полисахаридов // Фундаментальная гликобиология-2023: Матер. VI Всерос. конф., Мурманск, 11–15 сентября 2023 года. Мурманск: Изд-во МАУ, 2023. С. 92.
2. Подкорытова А. В., Рощина А. Н. Морские бурые водоросли – перспективный источник БАВ для медицинского, фармацевтического и пищевого применения // Тр. ВНИРО. 2021. Т. 186, № 4. С. 156–172.
3. Содержание микроэлементов в ветвях бурой водоросли *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh, 1820 (Черное море) / В. И. Рябушко, Е. В. Гуреева, А. В. Празукин, Н. И. Бобко, М. В. Нехорошев // Вода: химия и экология. 2019. № 1–2. С. 90–96.
4. Тараховская Е. Р., Маслов Ю. И. Специфика усвоения маннита у *Fucus vesiculosus* L. и *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis (Phaeophyta) // Вестн. Санкт-Петербургского ун-та. 2010. Сер. 3. Биология. Вып. 2. С. 75–81.
5. Титов А. Ф., Таланова В. В., Казнина Н. М. Физиологические основы устойчивости растений к тяжелым металлам. Петрозаводск: Изд-во КарНЦ РАН, 2011. 77 с.
6. Усов А. И., Ключкова Н. Г. Бурые водоросли Камчатки как источник маннита // Биоорг. химия. 1994. Т. 20, № 11. С. 1236–1241.
7. Ширяева О. Ю., Ширяева М. М. Изменение содержания эссенциальных элементов в растениях разных сортов // Изв. Оренбург. аграр. ун-та. 2021. № 4(90). С. 93–98.
8. A concise review of the brown macroalga *Ascophyllum nodosum* (Linnaeus) Le Jolis / L. Pereira, L. Morrison, P. S. Shukla et al. // J. Appl. Phycol. 2020. Vol. 32. P. 3561–3584.

9. *Ascophyllum nodosum* (Linnaeus) Le Jolis from Arctic: Its biochemical composition, antiradical potential, and human health risk / E. D. Obluchinskaya, O. N. Pozharitskaya, E. V. Gorshenina, A. V. Daurtseva, E. V. Flisyuk, Y. E. Generalova, I. I. Terninko, A. N. Shikov // Mar. Drugs. 2024. Vol. 22, № 48. P. 1–22.
10. Brown algae overproduce cell wall polysaccharides as a protection mechanism against the heavy metal toxicity / L. R. Andrade, R. N. Leal, M. Nosedá, M. E. R. Duarte, M. S. Pereira, P. A. S. Mourão, M. Farina, G. M. Amado Filho // Mar. Pollut. Bull. 2010. Vol. 60. P. 1482–1488.
11. Connan S., Stengel D. B. Impacts of ambient salinity and copper on brown algae: Interactive effects on phenolic pool and assessment of metal binding capacity of phlorotannin // Aquatic Toxicol. 2011. Vol. 104. P. 1–13.
12. Davis T. A., Volesky B., Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae // Water Res. 2003. Vol. 37(18). P. 4311–4330.
13. Dische Z., Shettles L. B. A specific color reaction of methylpentoses and a spectrophotometric micromethod for their determination // J. Biol. Chem. 1948. Vol. 175. P. 595–603.
14. Do we know the cellular location of heavy metals in seaweed? An up-to-date review of the techniques / A. Vázquez-Arias, C. Pacín, Á. Ares, J. Á. Fernández, J. R. Aboal // Sci. Total Environ. 2023. Vol. 856, part 2, article 159215. P. 1–7.
15. El-Sheikh A. M., Ulrich T. C. Sodium and rubidium as possible nutrients for sugar beet plants // Plant physiol. 1967. Vol. 42(9). P. 1202–1208.
16. Equilibrium and kinetic studies of Cd²⁺ biosorption by the brown algae *Sargassum fusiforme* / Z. Hui-Xi, L. Nan, W. Li-Hua, Y. Ping, Y. Xiu-Feng // PLOS ONE. 2014. Vol. 9(4), article e95242. P. 1–10.
17. Extra-cellular secretion of phenolic substances from living brown algae / T. Shibata, Y. Hama, T. Miyasaki, M. Ito, T. Nakamura // J. Appl. Phycol. 2006. Vol. 18. P. 787–794.
18. Extraction of sulfated polysaccharides by autohydrolysis of brown seaweed *Fucus vesiculosus* / R. M. Rodríguez-Jasso, S. I. Mussatto, L. Pastrana, C. N. Aguilar, J. A. Teixeira // J. Appl. Phycol. 2013. Vol. 25. P. 31–39.
19. Fourest E., Volesky B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae // Appl. Biochem. Biotech. 1997. Vol. 67. P. 215–226.
20. Garnham G. W., Codd G. A., Gadd G. M. Accumulation of cobalt, zinc and manganese by the estuarine green microalga *Chlorella salina* immobilized in alginate microbeads // Environ. Sci. Technol. 1992. Vol. 26(9). P. 1764–1770.
21. Haug A., Larsen B. Phenolic compounds in brown algae: The presence of reducing compounds in *Ascophyllum nodosum* // Acta Chem. Scand. 1958. Vol. 12. P. 650–657.
22. Heavy metal-induced oxidative stress in algae / E. Pinto, T. C. S. Sigaud-Kutner, M. A. S. Leitão, O. K. Okamoto, D. Morse, P. Colepicolo // J. Phycology. 2003. Vol. 39(6). P. 1008–1018.
23. Huggett A. S. G., Nixoh D. A. Use of glucose oxidase, peroxidase, and O-dianisidine in determination of blood and urinary glucose // Lancet. 1957. Vol. 273. P. 368–370.
24. Kuyucak N., Volesky B. Accumulation of cobalt by marine alga // Biotech. Bioeng. 1989. Vol. 33. P. 815–822.
25. Moenne A., González A., Sáez C. A. Mechanisms of metal tolerance in marine macroalgae, with emphasis on copper tolerance in Chlorophyta and Rhodophyta // Aquat. Toxicol. 2016. Vol. 176. P. 30–37.
26. Myklestad S. M., Eide I., Melsom S. Exchange of heavy metals in *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. *in situ* by means of transplanting experiments // Environ. Pollut. 1978. Vol. 16. P. 277–284.
27. Obluchinskaya E. D. Comparative chemical composition of the Barents Sea brown algae // Appl. Biochem. Microbiol. 2008. Vol. 44. P. 305–309.
28. Obluchinskaya E., Daurtseva A. Effects of air drying and freezing and long-term storage on phytochemical composition of brown seaweeds // J. Appl. Phycol. 2020. Vol. 32. P. 4235–4249.

29. Overnell J. The effect of heavy metals on photosynthesis and loss of cell potassium in two species of marine algae, *Dunaliella tertiolecta* and *Phaeodactylum tricornutum* // Mar. Biol. 1975. Vol. 29. P. 99–103.
30. Peckol P., Rivers J. S. Physiological responses of the opportunistic macroalgae *Cladophora vagabunda* (L.) van den Hoek and *Gracilaria tikvahiae* (McLachlan) to environmental disturbances associated with eutrophication // J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 1995. Vol. 190(1). P. 1–16.
31. Pedersen A. Studies on phenol content and heavy metal uptake in fucoids // Hydrobiologia. 1984. Vol. 116–117. P. 498–504.
32. Phytochemical components and amino acid profile of brown seaweed *Durvillaea antarctica* as affected by air drying temperature / E. Uribe, A. Vega-Gálvez, N. Vargas, A. Pasten, K. Rodríguez, K. S. Ah-Hen // J. Food Sci. Technol. 2018. Vol. 55. P. 4792–4801.
33. Ragan M. A., Jensen A. Quantitative studies on brown algal phenols: Light-mediated exudation of polyphenols from *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol // J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 1979. Vol. 36. P. 91–101.
34. Ragan M. A., Ragan C. M., Jensen A. Natural chelators in sea water: detoxification of Zn^{2+} by brown algal polyphenols // J. Exp. Mar. Biol. Ecol. 1980. Vol. 44. P. 261–267.
35. Ryan S., McLoughlin P., O'Donovan O. A comprehensive study of metal distribution in three main classes of seaweed // Environ. Pollut. 2012. Vol. 167. P. 171–177.
36. Skipnes O., Roald T., Haug A. Uptake of zinc and strontium by brown algae // Physiologia. 1975. Vol. 34, iss. 4. P. 314–320.
37. Sueur S., Van den Berg C. M. G., Riley J. P. Measurement of the metal complexing ability of exudates of marine macroalgae // Limnol. Oceanogr. 1982. Vol. 27. P. 536–543.
38. Sunda W. G., Huntsman S. A. Effect of competitive interactions between manganese and copper on cellular manganese and growth in estuarine and oceanic species of the diatom *Thalassiosira* // Limnol. Oceanogr. 1983. Vol. 28. P. 924–934.
39. Sunda W. G., Huntsman S. A. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems // Sci. Total Environ. 1998. Vol. 219. P. 165–181.
40. Swanson A. K., Druehl L. D. Induction, exudation and the UV protective role of kelp phlorotannins // Aquat. Bot. 2002. Vol. 73. P. 241–253.
41. Taxonomic character of plant species in absorbing and accumulating alkali and alkaline earth metals grown in temperate forest of Japan / A. Memon, T. Kuboi, K. Fujii, S. Ito, M. Yatazawa // Plant Soil. 1983. Vol. 70. P. 367–389.
42. The biochemical composition and antioxidant properties of *Fucus vesiculosus* from the Arctic region / E. D. Obluchinskaya, O. N. Pozharitskaya, D. V. Zakharov, E. V. Flisyuk, I. I. Terninko, Y. E. Generalova, I. E. Smekhova, A. N. Shikov // Mar. Drugs. 2022. Vol. 20, № 193. P. 1–19.
43. The osmotic role of mannitol in the *Phaeophyta*: an appraisal / R. H. Reed, I. R. Davison, J. A. Chudek, R. Foster // Phycologia. 1985. Vol. 24. P. 35–47.
44. The release of copper complexing ligands by the brown alga *Fucus vesiculosus* (Phaeophyceae) in response to increasing total copper levels / M. Gledhill, M. Nimmo, S. J. Hill, M. T. Brown // J. Phycology. 1999. Vol. 35. P. 501–509.
45. Usov A. I., Bilan M. I., Klochkova N. G. Polysaccharides of algae: 48. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: Isolation of alginate from *Corallina pilulifera* P. et R. (Rhodophyta, Corallinaceae) // Bot. Mar. 1995. Vol. 38. P. 43–51.
46. Usov A. I., Smirnova G. P., Klochkova N. G. Polysaccharides of algae: 55. Polysaccharide composition of several brown algae from Kamchatka // Russ. J. Bioorg. Chem. 2001. Vol. 27. P. 395–399.
47. Villares R., Carral E., Carballeira C. Differences in metal accumulation in the growing shoot tips and remaining shoot tissue in three species of brown seaweeds // Bull. Environ. Contam. Toxicol. 2017. Vol. 99. P. 372–379.
48. Wegeberg S., Søndergaard J., Geertz-Hansen O. Elements and sugars in kelp and fucoid species in Greenland, correlation and seasonality // Algal Res. 2023. Vol. 75, article 103240. P. 1–15.

References

1. Obluchinskaya E. D., Gorshenina E. V., Pozharitskaya O. N. Vliyanie geograficheskogo polozheniya mest sbora arkticheskogo *Fucus distichus* L. na nakoplenie metallov i polisacharidov [Influence of the geographical location of collection sites of Arctic *Fucus distichus* L. on the accumulation of metals and polysaccharides]. *Fundamental'naya glikobiologiya-2023: Materialy VI Vserossiyskoy konferentsii, Murmansk, 11–15 sentyabrya 2023 goda* [Fundamental glycobiology-2023: Proceedings of the VI All-Russian Conference]. Murmansk, Publ. MAU, 2023, p. 92 (In Russ.).
2. Podkorytova A. V., Roshchina A. N. Morskie burye vodorosli – perspektivnyy istochnik BAV dlya meditsinskogo, farmatsevticheskogo i pishchevogo primeneniya [Marine brown algae – a promising source of biologically active substances for medical, pharmaceutical and food applications]. *Trudy VNIRO* [Proceedings of the VNIRO], 2021, Vol. 186, No. 4, pp. 156–172 (In Russ.).
3. Ryabushko V. I., Gureeva E. V., Prazukin A. V., Bobko N. I., Nekhoroshev M. V. Soderzhanie mikroelementov v vetvyakh buroy vodorosli *Cystoseira barbata* (Stackhouse) S. Agardh, 1820 (Chyerno more) [Content of trace elements in the branches of the brown alga *Cystoseira barbata* (Stackhouse) C. Agardh, 1820 (Black Sea)]. *Voda: khimiya i ekologiya* [Water: chemistry and ecology], 2019, No. 1–2, pp. 90–96 (In Russ.).
4. Tarakhovskaya E. R., Maslov Yu. I. Spetsifika usvoeniya mannita u *Fucus vesiculosus* L. i *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis (Phaeophyta) [Specificity of mannitol absorption in *Fucus vesiculosus* L. and *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jolis (Phaeophyta)]. *Vestnik Sankt-Peterburgskogo universiteta* [Vestnik of Saint Petersburg University], 2010, Ser. 3, Biology, iss. 2, pp. 75–81 (In Russ.).
5. Titov A. F., Talanova V. V., Kaznina N. M. *Fiziologicheskie osnovy ustoychivosti rasteniy k tyazhyelym metallam* [Physiological basis of plant resistance to heavy metals], Petrozavodsk, Publ. KarNC RAN, 2011, 77 p. (In Russ.).
6. Usov A. I., Klochkova N. G. Burye vodorosli Kamchatki kak istochnik mannita [Brown algae of Kamchatka as a source of mannitol]. *Bioorganicheskaya khimiya* [Russian J. Bioorg. Chem.], 1994, Vol. 20, No. 11, pp. 1236–1241 (In Russ.).
7. Shiryayeva O. Yu., Shiryayeva M. M. Izmenenie soderzhaniya essentsial'nykh elementov v rasteniyakh raznykh sortov [Changes in the content of essential elements in plants of different varieties]. *Izvestiya OGAU* [Izvestia Orenburg State Agrarian University], 2021, No. 4(90), pp. 93–98 (In Russ.).
8. Pereira L., Morrison L., Shukla P. S. et al. A concise review of the brown macroalga *Ascophyllum nodosum* (Linnaeus) Le Jolis. *J. Appl. Phycol.*, 2020, Vol. 32, pp. 3561–3584.
9. Obluchinskaya E. D., Pozharitskaya O. N., Gorshenina E. V., Daurtseva A. V., Flisyuk E. V., Generalova Y. E., Terninko I. I., Shikov A. N. *Ascophyllum nodosum* (Linnaeus) Le Jolis from Arctic: Its biochemical composition, antiradical potential, and human health risk. *Mar. Drugs*, 2024, Vol. 22, No. 48, pp. 1–22.
10. Andrade L. R., Leal R. N., Nosedá M., Duarte M. E. R., Pereira M. S., Mourão P. A. S., Farina M., Amado Filho G. M. Brown algae overproduce cell wall polysaccharides as a protection mechanism against the heavy metal toxicity. *Mar. Pollut. Bull.*, 2010, Vol. 60, pp. 1482–1488.
11. Connan S., Stengel D. B. Impacts of ambient salinity and copper on brown algae: Interactive effects on phenolic pool and assessment of metal binding capacity of phlorotannin. *Aquatic Toxicol.*, 2011, Vol. 104, pp. 1–13.
12. Davis T. A., Volesky B., Mucci A. A review of the biochemistry of heavy metal biosorption by brown algae. *Water Res.*, 2003, Vol. 37(18), pp. 4311–4330.
13. Dische Z., Shettles L. B. A specific color reaction of methylpentoses and a spectrophotometric micromethod for their determination. *J. Biol. Chem.*, 1948, Vol. 175, pp. 595–603.
14. Vázquez-Arias A., Pacín C., Ares Á., Fernández J. Á., Aboal J. R. Do we know the cellular location of heavy metals in seaweed? An up-to-date review of the techniques. *Sci. Total Environ.*, 2023, Vol. 856, part 2, article 159215, pp. 1–7.
15. El-Sheikh A. M., Ulrich T. C. Sodium and rubidium as possible nutrients for sugar beet plants. *Plant physiol.*, 1967, Vol. 42(9), pp. 1202–1208.

16. Hui-Xi Z., Nan L., Li-Hua W., Ping Y., Xiu-Feng Y. Equilibrium and kinetic studies of Cd^{2+} biosorption by the brown algae *Sargassum fusiforme*. PLOS ONE, 2014, Vol. 9(4), article e95242, pp. 1–10.
17. Shibata T., Hama Y., Miyasaki T., Ito M., Nakamura T. Extra-cellular secretion of phenolic substances from living brown algae. J. Appl. Phycol., 2006, Vol. 18, pp. 787–794.
18. Rodríguez-Jasso R. M., Mussatto S. I., Pastrana L., Aguilar C. N., Teixeira J. A. Extraction of sulfated polysaccharides by autohydrolysis of brown seaweed *Fucus vesiculosus*. J. Appl. Phycol., 2013, Vol. 25, pp. 31–39.
19. Fourest E., Volesky B. Alginate properties and heavy metal biosorption by marine algae. Appl. Biochem. Biotechnol., 1997, Vol. 67, pp. 215–226.
20. Garnham G. W., Codd G. A., Gadd G. M. Accumulation of cobalt, zinc and manganese by the estuarine green microalga *Chlorella salina* immobilized in alginate microbeads. Environ. Sci. Technol., 1992, Vol. 26(9), pp. 1764–1770.
21. Haug A., Larsen B. Phenolic compounds in brown algae: The presence of reducing compounds in *Ascophyllum nodosum*. Acta Chem. Scand., 1958, Vol. 12, pp. 650–657.
22. Pinto E., Sigaud-Kutner T. C. S., Leitão M. A. S., Okamoto O. K., Morse D., Colepicolo P. Heavy metal-induced oxidative stress in algae. J. Phycol., 2003, Vol. 39(6), pp. 1008–1018.
23. Huggett A. S. G., Nixoh D. A. Use of glucose oxidase, peroxidase, and O-dianisidine in determination of blood and urinary glucose. Lancet, 1957, Vol. 273, pp. 368–370.
24. Kuyucak N., Volesky B. Accumulation of cobalt by marine alga. Biotech. Bioeng., 1989, Vol. 33, pp. 815–822.
25. Moenne A., González A., Sáez C. A. Mechanisms of metal tolerance in marine macroalgae, with emphasis on copper tolerance in Chlorophyta and Rhodophyta. Aquat. Toxicol., 2016, Vol. 176, pp. 30–37.
26. Myklestad S. M., Eide I., Melsom S. Exchange of heavy metals in *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. *in situ* by means of transplanting experiments. Environ. Pollut., 1978, Vol. 16, pp. 277–284.
27. Obluchinskaya E. D. Comparative chemical composition of the Barents Sea brown algae. Appl. Biochem. Microbiol., 2008, Vol. 44, pp. 305–309.
28. Obluchinskaya E., Daurtseva A. Effects of air drying and freezing and long-term storage on phytochemical composition of brown seaweeds. J. Appl. Phycol., 2020, Vol. 32, pp. 4235–4249.
29. Overnell J. The effect of heavy metals on photosynthesis and loss of cell potassium in two species of marine algae, *Dunaliella tertiolecta* and *Phaeodactylum tricornutum*. Mar. Biol., 1975, Vol. 29, pp. 99–103.
30. Peckol P., Rivers J. S. Physiological responses of the opportunistic macroalgae *Cladophora vagabunda* (L.) van den Hoek and *Gracilaria tikvahiae* (McLachlan) to environmental disturbances associated with eutrophication. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 1995, Vol. 190(1), pp. 1–16.
31. Pedersen A. Studies on phenol content and heavy metal uptake in fucoids. Hydrobiologia, 1984, Vol. 116–117, pp. 498–504.
32. Uribe E., Vega-Gálvez A., Vargas N., Pasten A., Rodríguez K., Ah-Hen K. S. Phytochemical components and amino acid profile of brown seaweed *Durvillaea antarctica* as affected by air drying temperature. J. Food Sci. Technol., 2018, Vol. 55, pp. 4792–4801.
33. Ragan M. A., Jensen A. Quantitative studies on brown algal phenols: Light-mediated exudation of polyphenols from *Ascophyllum nodosum* (L.) Le Jol. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 1979, Vol. 36, pp. 91–101.
34. Ragan M. A., Ragan C. M., Jensen A. Natural chelators in sea water: detoxification of Zn^{2+} by brown algal polyphenols. J. Exp. Mar. Biol. Ecol., 1980, Vol. 44, pp. 261–267.
35. Ryan S., McLoughlin P., O'Donovan O. A comprehensive study of metal distribution in three main classes of seaweed. Environ. Pollut., 2012, Vol. 167, pp. 171–177.
36. Skipnes O., Roald T., Haug A. Uptake of zinc and strontium by brown algae. Physiologia, 1975, Vol. 34, iss. 4, pp. 314–320.
37. Sueur S., Van den Berg C. M. G., Riley J. P. Measurement of the metal complexing ability of exudates of marine macroalgae. Limnol. Oceanogr., 1982, Vol. 27, pp. 536–543.

38. Sunda W. G., Huntsman S. A. Effect of competitive interactions between manganese and copper on cellular manganese and growth in estuarine and oceanic species of the diatom *Thalassiosira*. *Limnol. Oceanogr.*, 1983, Vol. 28, pp. 924–934.
39. Sunda W. G., Huntsman S. A. Processes regulating cellular metal accumulation and physiological effects: phytoplankton as model systems. *Sci. Total Environ.*, 1998, Vol. 219, pp. 165–181.
40. Swanson A. K., Druehl L. D. Induction, exudation and the UV protective role of kelp phlorotannins. *Aquat. Bot.*, 2002, Vol. 73, pp. 241–253.
41. Memon A., Kuboi T., Fujii K., Ito S., Yatazawa M. Taxonomic character of plant species in absorbing and accumulating alkali and alkaline earth metals grown in temperate forest of Japan. *Plant Soil.*, 1983, Vol. 70, pp. 367–389.
42. Obluchinskaya E. D., Pozharitskaya O. N., Zakharov D. V., Flisyuk E. V., Terninko I. I., Generalova Y. E., Smekhova I. E., Shikov A. N. The biochemical composition and antioxidant properties of *Fucus vesiculosus* from the Arctic region. *Mar. Drugs*, 2022, Vol. 20, No. 193, pp. 1–19.
43. Reed R. H., Davison I. R., Chudek J. A., Foster R. The osmotic role of mannitol in the Phaeophyta: an appraisal. *Phycologia*, 1985, Vol. 24, pp. 35–47.
44. Gledhill M., Nimmo M., Hill S. J., Brown M. T. The release of copper complexing ligands by the brown alga *Fucus vesiculosus* (Phaeophyceae) in response to increasing total copper levels. *J. Phycol.*, 1999, Vol. 35, pp. 501–509.
45. Usov A. I., Bilan M. I., Klochkova N. G. Polysaccharides of algae: 48. Polysaccharide composition of several calcareous red algae: Isolation of alginate from *Corallina pilulifera* P. et R. (Rhodophyta, Corallinaceae). *Bot. Mar.*, 1995, Vol. 38, pp. 43–51.
46. Usov A. I., Smirnova G. P., Klochkova N. G. Polysaccharides of algae: 55. Polysaccharide composition of several brown algae from Kamchatka. *Russ. J. Bioorg. Chem.*, 2001, Vol. 27, pp. 395–399.
47. Villares R., Carral E., Carballeira C. Differences in metal accumulation in the growing shoot tips and remaining shoot tissue in three species of brown seaweeds. *Bull. Environ. Contam. Toxicol.*, 2017, Vol. 99, pp. 372–379.
48. Wegeberg S., Søndergaard J., Geertz-Hansen O. Elements and sugars in kelp and fucoid species in Greenland, correlation and seasonality. *Algal Res.*, 2023, Vol. 75, article 103240, pp. 1–15.

Информация об авторах

Анна Васильевна Даурцева – младший научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0001-6653-5452>

Елена Вячеславовна Горшенина – ведущий инженер, <https://orcid.org/0009-0000-1329-0017>

Екатерина Дмитриевна Облучинская – кандидат фармацевтических наук, ведущий научный сотрудник, <https://orcid.org/0000-0003-4456-656X>

Information about the authors

Anna V. Daurtseva – Junior Researcher, <https://orcid.org/0000-0001-6653-5452>

Elena V. Gorshenina – Leading Engineer, <https://orcid.org/0009-0000-1329-0017>

Ekaterina D. Obluchinskaya – PhD (Pharmacy), Leading Researcher, <https://orcid.org/0000-0003-4456-656X>

Статья поступила в редакцию 15.04.2024; одобрена после рецензирования 23.04.2024; принята к публикации 27.05.2024.
The article was submitted 15.04.2024; approved after reviewing 23.04.2024; accepted for publication 27.05.2024.