

КАРОТИНОИДЫ ГИДРОБИОНТОВ

Проведен краткий анализ качественного состава, степени изученности каротинов и ксантофиллов, их функциональной активности в клетках ряда высших растений, водорослей отдельных систематических групп, а также некоторых водных животных. Отмечена перспективность расширения работ и решения задач индустриализации фотосинтеза на основе *Dunaliella salina* Teod. для получения β -каротина и провитамина А.

Каротиноиды относятся к числу химических соединений широко распространенных в растительном и животном мире (табл. 1). Термин “каротин” заимствован от латинского названия моркови *Daucus carota* L., корнеплоды которой характеризуются ярко-оранжевым цветом и давно служат источником этих важных биологически активных соединений.

По своей химической природе каротиноиды относятся к изопреноидам — чрезвычайно обширной группе веществ, молекулы которых состоят из различного числа звеньев изопрена C_5H_8 . Каротиноиды содержат 8 звеньев изопрена и являются тетратерпенами. Изопреноидный скелет каротиноидов имеет центральную точку симметрии. Для соединений этого класса характерна система сопряженных двойных связей, а на каждом конце молекулы находится насыщенное замещенное циклогексеновое кольцо [7]. Эти кольца могут быть одинаковыми, как в ликопине (1-1), β -каротине (2 - 2), или разными, как в α -каротине (2 - 3), лютеине (6 - 7) и эхиноне (2 - 4).

Наиболее специфичны каротиноиды у синезеленых водорослей, как прокариотов. Основным ксантофиллом последних является антераксантин, а не лютеин. Характерно для них отсутствие α -каротина и его производных. Это указывает на то, что эпоксикаротиноиды возникали в процессе эволюции значительно позднее и присутствуют в клетках других отделов водорослей с более совершенной пигментной системой. Этим водоросли существенно отличаются между собой, а также других таксономических групп. Так, например, эхинон, кроме синезеленых водорослей, встречается только у морских ежей и некоторых штаммов *Euglena gracilis*, которая характеризуется высоким индексом сапробности и интенсивно развивается в участках, загрязненных органическими веществами. Основным ксантофиллом эвгленовых также является антераксантин, а не лютеин.

В состав каротиноидов, кроме ксантофиллов, представляющих окисленные формы этих соединений, входят каротины ($C_{40}H_{56}$ — бескислородные формы углеводов), образующие при расщеплении важнейший для жизни организмов провитамин А (рис. 1).

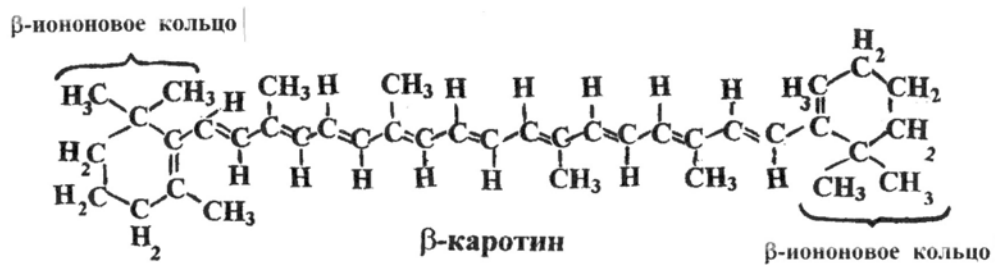


Рисунок 1. Структура β -каротина; Figure 1. Structure of β -carotene

Будучи обязательным компонентом зеленых пластид не только высших растений, но и водорослей, каротиноиды обнаружены также в клетках грибов, бактерий, сухопутных и водных животных [3].

Как спутник хлорофиллов, желтые пигменты находятся к последним в определенном соотношении, величина которого отличается для различных объектов. Наиболее полная классификация каротиноидов была предложена немецким ученым Вильшtedтом в 1936 г. В принципе она сохранила свою значимость и в настоящее время, дополняясь по мере накопления новой информации. Общее представление о разнообразии каротиноидов у различных биологических объектов дает табл. 1. Как видим из представленных данных [7], специфичными пигментами синезеленых водорослей являются моноциклический миксоксантофилл и ациклические каротиноиды. Важно отметить, что идентичные каротиноиды характерны и для фотобактерий.

Значительный интерес представляет и тот факт, что у синезеленых водорослей синтезируются каротиноидные гликозиды, обладающие высокой биологической активностью. Не исключено, что именно эти соединения позволяют синезеленым водорослям занимать доминирующее положение в альгоценозах евтрофных водоемов. По характеру своей активности интересны эти соединения и для медицины, поскольку именно гидробионты являются продуцентами различных биологически активных веществ, в том числе и с антибластическими и антимикробными свойствами [2, 6].

Из водорослей в плане получения каротиноидов, в первую очередь, β -каротин привлекает внимание зеленая водоросль *Dunaliella salina* Teod. В расчете на воздушно-сухой вес водоросль содержит до 1100 мг % β -каротина и признана наиболее богатым растительным его источником [4]. Анализ пигментного состава дуналиел на примере их 12 штаммов и видов показал, что на долю хлорофилла *a* приходится 50 – 59 % пигментов, на долю хлорофилла *b* – 19 - 25 % суммы пигментов. Доля каротиноидов в клетках водоросли оценивается в 8 – 16 % суммы всех пигментов. Соотношения различных пигментов у дуналиеллы составляет: хлорофиллы / каротиноиды – 2,8 - 4,4; ксантофиллы / каротин – 1,3 - 4,2; хлорофилл *a* / хлорофилл *b* – 2,1 - 3,0.

Каротиноиды играют важную роль в жизнедеятельности всех живых организмов, поскольку принимают активное участие в окислительно-восстановительных процессах клетки. Так, в частности, каротин принимает участие при окислении ненасыщенных жирных кислот, может выступать как акцептор водорода. Не меньшую роль в живой растительной клетке каротин играет при окислении и восстановлении глутатиона. Под действием последнего происходит окисление каротином аскорбиновой кислоты. Доказано [3], что в аэробных условиях каротин окисляет физиологические активаторы фермента аргиназы, который в значительном количестве содержится в печени рыб, амфибий и млекопитающих. Перекись каротина служит оксигеназой в ферментативной реакции окисления фенолов при участии пероксидазы. Каротиноиды в растениях относят к донаторам и акцепторам кислорода при зеленых пластидах.

Особенно значимую роль каротиноиды выполняют в процессе фотосинтеза. Доказано [3], что свет, адсорбированный каротиноидными пигментами водорослей, может использоваться растением в процессе фотосинтеза, что указывает на фотосинтетическую активность каротиноидов [10]. Не менее важна и способность каротиноидов к образованию провитамина А.

Из каротиноидов животного происхождения достаточно давно [3] известны следующие:

1. Эхиненон ($C_{40}H_{58}O$) – выделен из половых желез морского ежа.
2. Ретинен – продукт распада зрительного пурпура (родопсина) млекопитающих.
3. Лютеин ($C_{40}H_{54}(OH)_2$) – пигмент яичного желтка птиц; состоит из смеси двух растительных ксантофиллов – ксантофилла листьев и зеаксантина.
4. Астазин ($C_{40}H_{48}O_4$) – пигмент, содержащийся в панцире ракообразных.

Считают, что каротиноиды животных представляют собой растительные пигменты, поступающие с пищей в организм. У млекопитающих каротиноиды накапливаются в неизменном виде в жире различных внутренних органов, а также в подкожных жировых слоях. У птиц, кроме этих пигментов растительного происхождения, откладываются в перьях особые каротиноиды, которые представляют собой продукты превращения растительных пигментов.

Таблица 1. Состав каротиноидов в клетках ряда растений и животных [1, 3, 5, 7, 8, 10]
Table 1. Carotinoids composition in cells of some plants and animals [1, 3, 5, 7, 8, 10]

Название	Формула	Точка плавления, °C	Обнаружен в растениях
1	2	3	4
ВЫСШИЕ РАСТЕНИЯ			
Каротиноиды	$C_{40}H_{56}$		
α-каротин		187-188	Корни моркови, брюквы, батата, плоды абрикоса, персиков, вишен, шиповника и др.
β-каротин		182-183	
γ-каротин		176	
ε-каротин		-	В плодах гонокариума
Ликопин	$C_{40}H_{56}$	175	В плодах томатов, шиповника, паслена
Оксисоединения	$C_{40}H_{56}O$	169	Выделен из плодов дынного дерева (<i>Carica papaya</i>)
Фикоксантины (ксантофиллы)			
Рубиксантин	$C_{40}H_{56}O$	160	Выделен из плодов шиповника
Ксантофилл	$C_{40}H_{56}O_2$	193	В зеленых листьях
Зеаксантин	$C_{40}H_{56}O_2$	201-202	В зернах кукурузы и в яичном желтке
Флавоксантин	$C_{40}H_{56}O_3$	184	Выделен из жабника (<i>Ranunculus acer</i>)
Тараксантин	$C_{40}H_{56}O_4$	184-185	В цветках растений
Виолаксантин	$C_{40}H_{56}O_4$	199-199,5	Анютины глазки (<i>Viola tricolor</i>)
Каптаксантин	$C_{40}H_{56}O_3$	175-176	Кожица плодов стручков паприки вместе с каротином и ксантофиллами
КАРОТИНОИДЫ ВОДОРΟΣЛЕЙ			
α-каротин			Красные, бурые, криптофитовые
β-каротин			Все, кроме криптофитовых
γ-каротин			Зеленые, эвгленовые, динофитовые
ε-каротин			Зеленые, диатомовые, бурые, ксантофитовые, криптофитовые
КСАНТОФИЛЛЫ			
Афаницин, афанизофилл, миксоксантин, миксоксантофилл, осциллоксантин, мутатохром			Синезеленые
Антераксантин			Красные, хризофитовые, бурые, ксантофитовые, зеленые, эвгленовые
Лютеин	$C_{40}H_{56}O_2$		Красные, хризофитовые, бурые, ксантофитовые, зеленые, диатомовые
Зеаксантин	$C_{40}H_{56}O_2$		Синезеленые, красные, крипто-, ксанто-хризофитовые, бурые, зеленые
Неоксантин			Красные, хризофитовые, ксантофитовые, диатомовые, эвгленовые, зеленые
Виолаксантин	$C_{40}H_{56}O_4$		Хризо- и ксантофитовые, бурые, зеленые
Вошериаксантин			Ксантофитовые
Гетероксантин			Ксантофитовые
Фукоксантин	$C_{40}H_{56}O_6$		Дино-и хризофитовые, диатомовые, бурые, хлоромонадофитовые
Неофукоксантин			Диатомовые

Продолж. табл. 1

1	2	3I	4
Диадиноксантин			Дино-, хризо-, ксантофитовые, диатомовые, эвгленовые
Диатоксантин			Динофитовые, хризофитовые, ксантофитовые, диатомовые, бурые, эвгленовые
Диноксантин			Динофитовые, хризофитовые
Перидинин, неоперидинин, пироксантин			Динофитовые
Аллоксантин, крококсантин, монадоксантин			Криптофитовые
Криптоксантин	C ₄₀ H ₅₆ O		Синезеленые, красные, хризофитовые
Микронон, сифоноксантин, сифонин, астаксантин, ликопин			Зеленые, эвгленовые (астаксантин)

Из водорослевых каротиноидов наибольшее внимание исследователей привлекают представители Cyanophyta (*Cyanobacteria*), Chlorophyta (на примере *Dunaliella salina*). Если прокариоты интересуют специалистов в плане теоретических основ эволюционной биохимии растений и связи каротиноидов с хлорофиллами, то дуналиелла интересует как потенциальный промышленный продуцент β-каротина при индустриализации процессов фотосинтеза на основе водорослей.

Однако, несмотря на известность [4, 9] красного “цветения” воды вследствие массового развития этой зеленой водоросли, до настоящего времени многие аспекты физиологии и биохимии *D. salina*, а также вопросы непрерывного управляемого культивирования в плане индустриализации фотосинтеза еще окончательно не решены. Это и обуславливает необходимость проведения целенаправленных исследований в данном направлении. Необходимо, в первую очередь, ввести организм в интенсивную культуру и разработать основы параметрического управления биосинтезом β-каротина, а также выяснить особенности внутриклеточной регуляции этого процесса. Задание не из легких, но очень важных и перспективных не только в плане создания современных биотехнологий с использованием солнечной энергии, но и разработки основ управляемого биологического синтеза широкого спектра природных органических соединений, традиционно получаемых за счет сельскохозяйственного производства. Актуальность исследований в этом направлении возрастает, особенно в последние годы в связи с возникающими климатическими аномалиями, значительно затрудняющими не только прогнозирование продуктивности растений открытого грунта, но и существенно снижающими их урожайность.

1. Барашков Г. К. Химия водорослей. – М.: Изд-во АН СССР, 1963. – 142 с.
2. Боєчко Ф. Ф., Боєчко Л. О. Основні біохімічні поняття, визначення і терміни. – К.: Вища школа, 1993. – 528 с.
3. Гурин И. С., Ажгихин И. С. Биологически активные вещества гидробионтов – источник новых лекарственных препаратов. – М.: Наука, 1981. – 136 с.
4. Досон Р., Эллиот Д., Эллиот У., Джонс К. Справочник биохимика. – М.: Мир, 1991. – 543 с.
5. Лебедев С.И. Физиологическая роль каротина в растениях. – К.: Изд-во АН УССР, 1953. – 160 с.
6. Лебедева Т. С., Сытник К. М. Пигменты растительного мира. – К.: Наукова думка, 1986. – 84 с.
7. Масюк Н. П. Морфология, систематика, экология, географическое распространение рода *Dunaliella salina* Teod. – К.: Наукова думка, 1973. – 243 с.
8. Мусієнко М. М., Паришкова Т. В., Славний П. С. Спектрофотометричні методи в практиці фізіології, біохімії та екології рослин. – К.: Фітосоціоцентр, 2001. – 200 с.
9. Сіренко Л. Я., Кірпенко Ю. О., Кірпенко Н. І. та ін. Патент на винахід (11) N 27446. Штам синьозелених водоростей *Oscillatoria neglecta* Lemm. – продуцент біологічно активних речовин з антибластомними та антимікробними властивостями. Бюл. N 4, 15.09.2000.

10. Судьина Е. Г., Лозовая Г. И. Основы эволюционной биохимии растений. – К.: Наукова думка, 1982. – 358 с.
 11. Топачевский А. В., Масюк Н. П. Пресноводные водоросли Украинской ССР. – К.: Вища школа, 1984. – 336 с.
 12. Dunal M. F. Sur les algues qui colorent en rouge certaines l'aux, des marais salans mediterranees // Ann. Sc. Bot. – 1838. – 2, 9.
 13. Heldt H. W. Plant Biochemistry and molecular biology. – Oxford – New York – Tokyo, Oxford University Press, 1997. – 522 p.
- 1- Институт гидробиологии НАН Украины,
г. Киев
2- Киевский национальный университет имени Т. Г. Шевченко,
г. Киев

Получено 05.05.2005

L. A. SIRENKO, T. V. PARSHIKOVA

CAROTINOIDS OF HYDROBIONTS

Summary

The short analysis of qualitative content of investigation for carotenes and carotinoids, their functional activity in cells of high plants, algae and some water animals is presented. It may be concluded about necessity to continue works in this direction as well for systematic as for industrialization of photosynthesis using of *Dunaliella salina* Teod. for the receiving of carotene.