

ИЛОВЕДЕНИЕ

С. МУРАВЕЙСКИЙ и И. ЧЕРТОК

**КАРОТИНОИДЫ В ОЗЕРНЫХ ИЛАХ**

(Представлено академиком С. А. Зерновым 2 IV 1938)

В 1935 г. Баудиш и Эйлер обнаружили впервые каротиноиды в озерных отложениях. На эту же тему Баудиш сделал сообщение на XV международном физиологическом конгрессе в Ленинграде в 1935 г.

Авторами были изучены отложения двух объектов: озера из болотистого района в окрестностях Стокгольма и озера Белензее. Отложения первого озера относятся к водорослевой гиттии. Непосредственно под луговой почвой находился полуметровый слой торфа, за которым в одних случаях шел слой известковой гиттии, в других — красноокрашенной гиттии, под которой во всех случаях следовал слой гиттии, окрашенной в оливково-зеленый цвет. Мощность слоев гиттии колебалась от 30 до 40 см. Отложения озера Белензее относятся к грубодетритной гиттии. Экстракторами служили серный эфир, ацетон, сероуглерод, алкоголь, пиридин. Спектроскопический анализ показал, что в свежедобытом торфе, в известковой гиттии и в грубодетритной гиттии содержится ксантофил, в красной и зеленой водорослевой гиттии — каротин. Количество определенного весовым путем ксантофила в известковой гиттии обнаружено 34 мг на 1 г органического вещества гиттии, количество каротина (спектрофотометрическое определение) 50  $\gamma$  на 1 г сырой красной гиттии и 42  $\gamma$  на 1 г сырой зеленой гиттии; при пересчете на 1 г сухого вещества красной гиттии приходится 0.5 мг каротина. Баудиш (1935 г.) ставит вопрос о планктическом иле озер как возможном источнике сырья для добывания каротина.

В 1936 г. мы исследовали иловые отложения ряда озер СССР с целью обнаружения каротиноидов.

Исследовались образцы в воздушно-сухом состоянии и свежедобытые. Последние обрабатывались немедленно по взятии пробы. Пробы брались со дна озер дночерпателем Петерсена  $\frac{1}{40}$  м<sup>2</sup>. Сухие образцы растирались в фарфоровой ступке до состояния мелко раздробленного порошка, сырые растирались с двукратным или трехкратным количеством безводного сульфата натрия до получения гомогенной, серого цвета, порошкообразной смеси. Экстрагирование велось в склянках с притертыми пробками при комнатных температурах в темных помещениях при частом интенсивном встряхивании. Экстракторами служили этиловый спирт (96° или абсолютный), петролейный эфир, серный эфир, хлороформ. Исчерпывающая экстракция длилась 2—13 суток. Также применялась последовательная исчерпывающая экстракция группой различных растворителей (экстракция до 30 суток). Полученные экстракты в одних случаях прямо испытыва-

лись качественными реакциями на наличие каротиноидов, в других случаях подвергались дальнейшей обработке. Экстракты отсасывались на воронке Бюхнера и очищались от механических примесей фильтрованием через плотный ватный тампон. Так как вытяжки часто содержали некоторое количество хлорофила или его дериватов, то последние удалялись по методам Вильштеттера-Шертца, Фреми-Тимирязева, Крауса. При наличии желто-оранжевых пигментов смесь их разделялась в двухфазной системе алкоголь—петролейный эфир на оксисоединения (ксантофилы) и углеводороды (каротины). Качественное определение каротиноидов производилось при помощи реакции с треххлористой сурьмой (по Карру и Прайсу) и спектроскопически, количественное—колориметрически по Вильштеттеру-Штоллю. Ошибка этого метода по Шертцу (1923 г.) достигает 17%, по Делано и Дик (1933 г.)—11—38%.

Учитывая несовершенство метода Вильштеттера-Штолля, а также отсутствие в нашей работе данных по дифференцированной идентификации каротиноидов, полученные нами результаты необходимо рассматривать как предварительные, дающие представление о порядке величин.

Определение содержания каротиноидов в воздушно-сухих образцах илов произведено в пробах донных отложений следующих озер: Балхаш, Балпаш, Султан-куль, Этес, Святое (торф). Аналогичные определения в свежедобытых (сырых) образцах произведены в илах озер: Белое, Пиявочное, Коломенское, Глубокое, Бисерово.

I. Воздушно-сухие образцы илов. Два образца из озера Балхаш, добытые на берегу Алакульского залива, представляли собой типичные образцы балхашита, сильно окисленные. В обоих образцах каротиноиды обнаружены не были.

Озеро Балпаш. Расположено в 30 км от курорта Боровое в северном Казахстане, площадь около 1 км<sup>2</sup>, наибольшая глубина 25 см. Озеро соленое, верхний слой ила красного цвета, в планктоне масса *Artemia salina*. В образце, взятом с поверхности иловых отложений, обнаружено 1.5 γ ксантофила в 1 г воздушно-сухого ила.

Озеро Султан-куль. Расположено на правом берегу реки Урала в 30 км южнее Магнитогорска. Глубина 1 м, ил громадной мощности, свыше 3 м, типичная известковая гиттия (СаО—42%); в озере много *Chara sp.* Вода пресная. Обнаружен ксантофил в количестве 32.7 γ на 1 г воздушно-сухого ила.

Озеро Этес. Расположено в предгорьях хребта Кырты на южном Урале в 40 км от Магнитогорска. Площадь около 20 га, глубина 1 м. Мощность ила свыше 1 м. Известковая гиттия (СаО—25%). Обнаружены следы каротина.

Святое озеро. Находится в группе Косинских озер под Москвой. Подробно изучалось рядом авторов (см. Труды Косинской биологической станции и Труды лимнологической станции в Косине). Исследовались образцы сухого торфа с берега озера. Каротиноиды обнаружены не были.

II. Свежедобытые (сырые) образцы илов. Пиявочное озеро. Находится в группе Залучинских озер, расположенных в районе Сапропелевой станции Академии Наук СССР, изучались Штурм и Симаковой (1920 г.), Петровыми (1926 г.), Орловой (1923 г.) и др. Типичное торфяное окно, окруженное моховой сплавиной, глубина до 0.8 м. Найдены лишь следы каротина и ксантофила.

Коломенское озеро. Также находится в группе Залучинских озер, площадь 5.2 км<sup>2</sup>, глубина до 5 м. Обнаружено каротина 117 γ, ксантофила 78 γ на 1 г абсолютно сухого ила.

Глубокое озеро Московской области в районе Гидробиологической станции на Глубоком озере [описание см. в «Трудах» станции, в частности

по морфометрии, Муравейский (1931 г.)). Площадь 60 га, наибольшая глубина 32 м. Каротиноиды обнаружены не были.

Бисерово озеро. Находится уст. Купавна ж.-д. магистрали Москва—Горький. Площадь около 100 га, наибольшая глубина 4.5 м. Изучалось Скадовским, Савич, Брюхатовой (1928 г.), Соловьевым (1932 г.) и др. Дно покрыто мощным слоем ила. Ежегодно цветет сине-зелеными и протококковыми водорослями. В отношении содержания каротиноидов в илах озера получены следующие данные на 1 г абсолютно-сухого ила:

Дата	Каротин	Ксантофил
19 мая 1936 г. . . . .	1.67 мг	2.62 мг
8 июня 1936 » . . . . .	0.99 »	1.48 »
30 » 1936 » . . . . .	0.44 »	0.85 »
30 » 1936 » . . . . .	0.45 »	1.11 »
30 » 1936 » . . . . .	0.33 »	0.60 »

30 июня образцы были взяты в разных пунктах озера на глубине 4 м. Замечено, что количество определенных анализом каротиноидов в илах Бисерова озера во многом зависит от способа взятия пробы: в пробах, взятых дночерпателем Экмана-Берджа, всегда обнаруживалось большее содержание каротиноидов по сравнению с пробами, взятыми дночерпателем Петерсена (более тяжелый дночерпатель, глубоко уходящий в ил). Это говорит о большем содержании каротиноидов в самом поверхностном слое ила.

В декабре 1936 г. были взяты три пробы ила (подо льдом) и переданы для анализа д-ру Ледереру (Всесоюзный витаминный институт). По колориметрическому определению проба 1 содержала 0.2 мг каротина на 1 г сухого ила, проба 2—0.04 мг и проба 3—0.06 мг каротина. Из фракции каротина ила № 1, имеющей очень неясные полосы поглощения, получилось некоторое количество кристаллов (около 0.2 мг), повидимому каротина.

В феврале 1937 г. была взята еще одна проба ила и направлена также д-ру Ледереру. В 90 г сухого остатка им получен в кристаллическом виде 1 мг каротина, повидимому смесь  $\alpha$ - +  $\beta$ -каротина. В группе углеводородов имеются еще два пигмента, представляющие собой повидимому монокетоны и напоминающие миксоксантин и эхиненон. Из фракции ксантофилов получены кристаллы двух пигментов (0.5 мг). Точная идентификация не удалась. Кроме этих двух ксантофилов имеется около 5—6 других пигментов в этой фракции. Все они имеют приблизительно такой же спектр поглощения (477, 422  $\mu$  в петролейном эфире), который соответствует спектру лутеина. Количество каротина в экстракте 7 мг, количество монокетонов в экстракте приблизительно 1 мг, количество ксантофилов 15 мг. Полная экстракция пигментов очень трудна и почти неосуществима. Получение каротина из этого ила не может иметь по Ледереру промышленного значения.

Поступило  
3 III 1938.

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> O. Baudisch u. H. Euler, Arkiv för Kemi, Mineralogi och Geologi, 11, N. 5 (1935). <sup>2</sup> O. Баудиш, Тезисы сообщений XV Международного физиологического конгресса 1935г. <sup>3</sup> T. Delano u. J. Dick, Bioch. ZS., 259, N. 1—3 (1933). <sup>4</sup> С. Муравейский, Тр. Лимнологической станции в Косине, 13—14 (1931). <sup>5</sup> С. Орлова, Изв. Сапропелевого к-та АН СССР, вып. 6 (1932). <sup>6</sup> В. и В. Петровы, Там же, вып. 3 (1926). <sup>7</sup> С. Скадовский, В. Савич, А. Брюхатова, Тр. Гидрофизической станции Ин-та эксперим. биол. (1928). <sup>8</sup> М. Соловьев, Проблема сапропеля в СССР (1932). <sup>9</sup> F. Schertz, Journ. of Agric. Research, 26 (1923); Plant Physiol., 3 (1928). <sup>10</sup> Л. Штурм, Т. Симанова, Изв. Сапропелевого к-та АН СССР, вып. 5 (1929).