

ОГЛЯДИ

УДК 661.691+582.26/27

О.І. БОДНАР, Г.Б. ВІНЯРСЬКА, Г.В. СТАНІСЛАВЧУК, В.В. ГРУБІНКО

Тернопільський національний педагогічний університет ім. Володимира Гнатюка
вул. М. Кривоноса, 2, Тернопіль, 46027, Україна

ОСОБЛИВОСТІ НАКОПИЧЕННЯ СПОЛУК СЕЛЕНУ ТА ЇХ БІОЛОГІЧНА РОЛЬ У ВОДОРОСТЕЙ

Проаналізовано наявну у фаховій вітчизняній та зарубіжній літературі інформацію щодо накопичення та вплив сполук селену на життєдіяльність морських та прісноводних водоростей. Проаналізовано біологічну роль та токсичність різних форм селену для водоростей, а також особливості їх метаболізму.

Ключові слова: сполуки селену, водорості, накопичення, токсичність, регуляція, селеновмісні сполуки водоростей

Селен є життєво необхідним (есенціальним) мікроелементом для всіх водних організмів – тварин, водоростей та мікроорганізмів, бо безпосередньо бере участь у метаболічних, біофізичних та енергетичних процесах [3, 13, 57]. Відомо, що основним механізмом біологічної дії селену є участь в антиоксидантних процесах [1, 15, 23]. Селенові сполуки також беруть участь у регуляції та підвищенні біосинтезу поліненасичених жирних кислот, каротиноїдів та пігментів [2, 4, 22, 42, 60].

Водночас сполуки селену у підвищених концентраціях у воді проявляють значну токсичну дію, що виявляється у порушеннях метаболізму, пригніченні ростових процесів та репродуктивній здатності, інколи ним спричиняється масова загибель гідробіонтів [8, 57, 64].

Активізація синтетичних процесів водоростей в аквакультурі та накопичення ними селену дає можливість використовувати біомасу мікробіодоростей як харчових добавок для людини та у тваринництві [8, 9, 19, 62]. Відомі також селеновмісні фармакологічні добавки [19].

Поглинання сполук селену водоростями. Відомо, що морські та прісноводні мікробіодорості асимілюють з води розчинені неорганічні сполуки селену (головним чином селеніти або селенати), нагромаджують елемент в клітинах у складі вільних амінокислот, білків, полісахаридів, каротиноїдних пігментів і ліпідів. Завдяки своєму первинному положенню в трофічному ланцюзі забезпечують функціонування його наступних ланок [12, 16, 31, 71, 75, 81].

Встановлено, що поглинання селену клітинами водоростей суттєво варіюють в залежності від їх морфо-функціональних особливостей, концентрацій і ступеня окислення селену, присутності в середовищі сульфатів, температури, рН та інших чинників середовища [5, 8, 12, 58, 59, 66, 68, 69]. Коефіцієнт асиміляції (відношення вмісту селену в біомасі водоростей до вмісту у воді) у деяких видів досягає 1000 і навіть 10000, що істотно перевищує цей показник у макрофагів і тварин [16, 60, 79]. Деяка частина неорганічного селену піддається метилюванню фітопланктоном у водорозчинні менше токсичні органічні селеніди, які далі екскретуються з клітин [26, 49, 60].

Характер реакції одноклітинних водоростей на рівень селену в середовищі істотно залежить не тільки від його концентрації, але і від молекулярної форми, в якій він знаходиться [7, 16, 29, 32, 37, 40, 60, 71].

З літературних даних відомо, що ступінь окислення селену в його розчинних неорганічних сполуках є одним з вирішальних чинників, що визначає характер впливу цього мікроелемента на продуктивність морського і прісноводного фітопланктону. Найменш токсичною і найбільш придатною мікроводоростями формою селену є селеніти металів (Se IV) [8, 17, 37, 65, 79]. Тому, як джерело селену експериментах використовується, як правило, селеніт натрію. У ранніх експериментальних роботах з використанням радіоактивного ізотопу ^{75}Se було показано, що мікроводорості не просто адсорбують селен на своїй поверхні, але досить швидко інкорпорують його в молекулярні структури клітини [71, 75]. Подальші дослідження показали, що при низьких концентраціях селену в середовищі, близьких до природних, селеніти, як правило, асимілюються різними видами значно швидше, ніж селенати [66]. Так, через 30 хв. після додавання в середовище мічених по ^{75}Se селенітів і селенатів в концентрації 10^{-10} М в клітинах морської дінофлагелляти *Cachonina niei* виявлялося 12,5% селенітів і лише 2,4% селенатів. Протягом 24 год. кількість інкорпорованих селенітів зросла до 66,1%, а вміст селенатів практично не змінився і склав 2,9% від внесеної дози [66].

У короткострокових експериментах [60] середня протягом 24 год. швидкість асиміляції селенатів бактеріо- і фітопланктоном, виділеними з природної озерної води, складала лише 23% від швидкості асиміляції селенітів (за дії концентрації обох солей $127 \cdot 10^{-9}$ М). При цьому селеніти поглиналися з води фітопланктоном в 2 рази швидше, ніж бактеріями. У експериментах тривалістю понад 14 діб було показано, що селен активніше інкорпорується як фіто-, так і бактеріопланктоном в період логарифмічної стадії росту, що, на думку авторів, свідчить про те, що швидкість асиміляції елементу є функцією фізіологічної активності клітин, хоча, певну роль може грати збільшення поверхні адсорбції при збільшенні кількості клітин. Швидкість включення мітки в обох випадках збільшувалася пропорційно зростанню концентрації солей в середовищі і протягом перших 12 год. зростала практично лінійно. На 10-й день експерименту фітопланктон знизив швидкість асиміляції приблизно в два рази щодо першої доби, а бактеріопланктон продовжував підтримувати її на тому самому рівні [60].

Показано високу акумуляційну здатність щодо селену *Laminaria japonica*, *Phaeodactylum tricornutum* та *Dunaliella salina* [16]. Концентрація селену сягала у ламінарії 54,7 мкг/г сух. маси, $K_n = 5,4 \cdot 10^5$, у мікроводоростей – в межах 0,2 – 1,0 мкг/г сух маси, коефіцієнт накопичення становив відповідно $4,4 \cdot 10^7$ для *P. tricornutum* та $6,6 \cdot 10^6$ для *D. salina*. Накопичення селену гідробіонтами за дії максимальної концентрації селену у середовищі (0,5 мг Se/дм³ добу) досягало насичення. Криві поглинання в цьому випадку мали вигляд, що свідчить про активний транспорт. Слід зазначити, що вміст селену у дослідному зразку ламінарії відповідав добовій потребі людини в цьому мікроелементі [16, 19].

На прикладі морських мікроводоростей встановлено [77], що за однакових умов величини використання Se (IV) змішаними культурами є вищими, ніж загальне поглинання окремими монокультурами. Було ще раз підтверджено вибірковість водоростей до різних форм селену. При цьому швидкість асиміляції селенітів, як і в разі прісноводних водоростей, була максимальною в перші два дні, а потім знижувалася. До кінця експерименту 60,6% внесеного в середовище селену виявилось акумульованим у водоростях. Було відмічено, що на логарифмічній стадії росту морські водорості екскретують в середовище розчинні органічні сполуки селену [77].

На здатність зелених прісноводних мікроводоростей (зокрема, *Ankistrodesmus sp.*, *Chlorella vulgaris* і *Selenastrum sp.*) метилювати селенат- і селеніт- іони в органічний триметилселеновий-іон свідчать результати досліджень [49]. У експериментах утворення метилселенідів досягало максимуму на 2-4 добу, їх концентрація в розчині складала 0,001% внесеного в середовище селену, а у водоростях близько 0,3% загального акумульованого селену [49].

Вважають, що здатність до біометилювання, що полягає у ферментативно опосередкованому приєднанні одного або двох атомів металів до атома карбону, достатньо

поширена в природі. Нині цей процес розглядають як один з механізмів детоксикації металів і кисневмісних аніонів рослинними і тваринними організмами, а також як важливу складову в біогеохімічному циклі селену. Проте, в цьому процесі бактеріопланктон суттєво переважає фітопланктон [17, 34, 49].

Як вже зазначалося, інтенсивність поглинання водоростями різних молекулярних форм селену значною мірою визначається гідрохімічними параметрами середовища, насамперед концентрацією кисневмісних аніонів і катіонів деяких металів, рН, температури, тощо [7, 12, 16, 59, 71].

Поглинання селенатів, а отже інгібування ними ростових процесів водоростей, значно знижуються при збільшенні екзогенної концентрації сульфат-іонів. Навпаки, токсичний ефект селенатів посилюється при зниженні рівня сульфатів [60, 71, 72, 78]. Зазначені ефекти виявлені у морських видів *Chlorella sp.*, *Dunaliella primolecta*, *Platymonas subcordiformis*, *Platymonas sp.*, *Porphyridium cruentum*, *Tetraselmis chuii* [71], а також прісноводної *Selenastrum capricornutum* [72]. Гіпотетично вважають, що в основі антагонізму має місце конкурентне гальмування селенатом синтезу цистеїну і, відповідно, метіоніну (тому внесення його у культуральне середовище знижує токсичність селенатів), а також конкуренція близьких за властивостями іонів за спільний транспортний шлях у клітину [71, 72]. У дослідженнях [18, 71] показано, що сульфат-іон та метіонін усували пригнічення росту селенатом у *Chlorella vulgaris* та *Spirulina platensis* як за сумісної дії, так і окремо. Кількість акумульованого селену більшою мірою залежала від молярного співвідношення сірки та селену, ніж від концентрації власне самого Se.

З фізико-хімічних чинників, що впливають на поглинання селену мікрводоростями відзначено рН середовища зростання водоростей. У природних умовах в лужних водоймах з рН > 8 сполуки органічного селену були більш небезпечними для життєдіяльності водоростей, ніж у кислих з рН < 5 [41]. Разом з тим, асиміляція селенітів водоростю *Chlamidomonas reinhardtii* (Chlorophyta) суттєво знижувалася при збільшенні рН від 5 до 9, а селенати поглиналися практично незалежно від концентрації водневих іонів [59].

Дослідження здатності *S. platensis* нагромаджувати селен (+4) проводили в квазінеперервній культурі з метою максимально наблизити умови експерименту до технології промислового культивування спіруліни, розробленою в ІНБЮМ НАНУ (ТУ В 236 654.00 001-97) [8]. Початкова концентрація селену в середовищі експериментальних басейнів складала 0,5 мг/дм³ і 2,0 мг/дм³ при однаковій щільності культури. У біомасі, відібраній на третю добу, вміст елемента збільшувався у 25,2 і 83,3 рази порівняно з контролем. На четверту добу концентрацію селену в досліджуваних басейнах збільшували до 10 мг/дм³ і 15 мг/дм³ відповідно, що призводило спочатку до значного, але непропорційного підвищення рівня селену у водоростях у 7,5 і 2,3 рази, а в наступні доби (6-7) до його зниження. Автори зазначили, що для точного розрахунку коефіцієнту асиміляції селену водоростями, необхідно враховувати не лише його вміст в біомасі, але і вміст всіх неорганічних і органічних форм елемента в середовищі [8].

Відомо, що частина поглиненого елемента екскретується водоростями у вигляді метильованих і вільних гідроселенідів, а також у складі вільних селенвмісних амінокислот. Вважається, що ці процеси лежать в основі механізму детоксикації селену при його надлишковому поглинанні [49, 63, 66]. Згідно з отриманими в цій роботі даними можна лише наближено оцінити ступінь асиміляції селену з середовища *S. platensis* при вирощуванні її в квазінеперервній культурі. Середня продуктивність спіруліни (при відповідних світлових і температурних умовах), як і в разі накопичувальної культури, практично не залежала від концентрацій в межах 1 – 20 мг/дм³ мікроелементу у середовищі і була достатньо високою, а накопичення селену сягало 14,3 – 24,6 мкг/г сухої речовини [5, 8].

При порівнянні даних, що отримані в експериментах з дослідження здатності морських мікрводоростей асимілювати Se при його концентраціях в середовищі, близьких до природних [54, 66], виявили, що вже через 30 хв. після внесення селеніту натрію, міченого по селену, в концентрації 10⁻¹⁰ М/дм³ (≈ 0,008 мкг/дм³) в культуру дінофлагелят *Cachonina niei*, в клітинах виявлялося 12,5% радіоактивної мітки, а через 24 год. цей показник зріс до 66%. Рівень акумульованого селену позитивно корелював з його концентрацією в середовищі. Проте за

максимальної концентрації 10^{-5} М ($\approx 0,8$ мг/дм³), вміст селену в біомасі починаючи з другої доби експерименту знижувався і на 14-ту добу зменшився на 50%.

У дослідах з *Chaetoceros calcitrans* та *Chlorella vulgaris* теж була продемонстрована перевага адсорбції водоростями селенітів Se^{+4} над селенатами Se^{+6} . За дії різних концентрацій селену кількість Se^{+4} зменшувалася пропорційно до збільшення біомаси обох видів водоростей, а концентрація Se^{+6} у середовищі культивування *C. calcitrans* та *Ch. vulgaris* залишалася практично незмінною і відповідала внесеній кількості [37].

Разом з тим, виявили, що зменшення кількості вмісту Se^{+4} у середовищі культивування було більшим, ніж його поглинання та накопичення водоростями. Таке розходження у кількості мікроелементу приблизно відповідає збільшенню концентрації розчиненого органічного селену у поживному середовищі [37], а утворення розчинних органічних сполук селену у водному середовищі дає змогу з'ясувати особливості біогеохімічного циклу Se у природі.

Відомо, що Se присутній в кількох станах окислення в природі, кожен з яких володіє унікальною хімічною та біологічною реакцією. У дослідах [24] оцінювали біодоступність для морського фітопланктону органічних селенідів, які отримували у вигляді лізату з діатомової водорості *Thalassiosira pseudonana*, вирощеної на середовищі з міченим селенітом $^{75}\text{Se}^{+4}$. Вирощували культури одночасно, додаючи у кожний варіант окремо селеніт натрію у концентрації 4,5 нМ та клітинний лізат діатомей у тій самій концентрації – 4,5 нМ. Результати дослідів засвідчили ефективність накопичення обох форм селену. Так, у клітинах водоростей *Thalassiosira pseudonana* (Bacillariophyta), *Heterocapsa triquetra* (Dinophyceae), *Tetraselmis levis* (Prasinophyceae), *Synechococcus bacillus* (Cyanobacteria), *Dunaliella tertiolecta* (Chlorophyceae) виявилось включенням відповідно 42–53%, 42%, 30%, 32% і 4% селену від мічених клітинних лізатів. Разом з тим, клітини *T. pseudonana*, *T. levis* та *D. tertiolecta* містили практично таку саму кількість селену, як і ті їх клітини, що були вирощені на середовищі з селенітом [24]. Зазначене поглинання органічних селенідів фітопланктоном, розглядається як модель прогнозування включення Se в організми морепродуктів вищих трофічних ланцюгів.

Виявлено, що для мікрowodоростей характерна акумуляція селену до складу високомолекулярних сполук (білків, полісахаридів, ліпідів) і процеси накопичення елемента тут істотно переважають над його екскрецією, а більше значення в біотрансформації селенітів і селенатів в леткі органічні селеніди у водних екосистемах має бактеріопланктон [34].

Встановлено [66], що у *Cachonina niei* 41% від усієї асимільованої водоростями із селеніту натрію мітки (^{75}Se) виявилось через добу у вільних амінокислотах, близько 31% у білках та 0,5% в ліпідах. Мітка, введена до складу селенату, через такий ж самий проміжок часу була виявлена у 52,6% білках і лише у 22,4% амінокислот. Отримані результати співпали із динамікою вмісту ізоотопу ^{75}Se протягом доби. У випадку селенату натрію кількість мітки в амінокислотах неухильно зменшувалася, а в білках і ліпідах збільшувалася. При додаванні в середовище міченого селеніту динаміка активності ізоотопу була протилежною [66].

У клітинах *Dunaliella sp.* через 14 днів після введення в середовище ^{75}Se у складі селеніту в концентраціях 10^{-10} – 10^{-7} М співвідношення селену у білках та амінокислотах знаходилося в зворотній залежності від концентрації. За дії мінімальної дози селен накопичувався в амінокислотах в півтора рази швидше, ніж в білках, а при максимальній – більше 55% всієї мітки було виявлено в білковій фракції і лише 23% у фракції вільних амінокислот [66]. У цьому випадку можуть мати місце два незалежних метаболічних процеси, які стосуються асиміляції селену клітинами водорості з різним ступенем окислення [66].

Хроматографічний аналіз мічених вільних амінокислот і білкового гідролізату, отриманого ферментативним чином, показав, що селен заміщає сірку в сірковмісних амінокислотах (переважно в метіоніні і цистеїні) з утворенням селеноамінокислот [7, 65, 75]. Ймовірно, що за дії високих концентрацій селену в середовищі відбувається утворення селеноамінокислот за участю ферментативного комплексу, що синтезує S-амінокислоти. За дії ж низьких концентрацій елемента синтез здійснюється селеноспецифічними ферментами [31]. Показано також, що від 15 до 31% селену, який асимілюється водоростями, виявляється в білках і до 40% – у вільних амінокислотах [31, 66, 79]. При цьому селен заміщує сірку з

утворенням селеноамінокислот. Останні, завдяки близькості фізико-хімічним властивостям сірки і селену, беруть участь в клітинному метаболізмі поряд з S-аналогами.

В інших досліджах [5] також була показана залежність співвідношення концентрацій селен- та сірковмісних продуктів метаболізму у клітинах *S. platensis*, та встановлено, що швидкість їхнього синтезу лінійно залежать від співвідношення концентрацій селену і сірки в середовищі.

Вважається, що Se-аналоги беруть участь в обміні речовин поряд з S-амінокислотами, а можливо і більш активно, оскільки іонізуючий потенціал та енергію зв'язку Se-H є нижчими, ніж у S-H зв'язку [4, 18, 31], що полегшує участь таких сполук в окисновідновних процесах.

Хроматографічний аналіз селеновмісних ліпідів, виділених з *Dunaliella primolecta* і *Porphyridium cruentum*, вирощених також у присутності високих (сублетальних) концентрацій Se^{+4} , показав, що селен присутній у всіх ліпідних фракціях за винятком насичених жирних кислот. Разом з цим, максимальний вміст відмічений у фракції каротиноїдних пігментів. Механізм включення елемента в різні класи ліпідів на даний час не з'ясовано. Автори вважають, що селен не пов'язаний з ліпідами ковалентно і селеновмісні ліпіди є метаболічно неактивними [35].

У випадку з *S. platensis* та іншими видами спіруліни, одним з чинників, що визначає їх значну стійкість до селену та здатність нагромаджувати елемент в кількостях, не властивим іншим водоростям, може бути високий вміст білків в клітках, який досягає 60% сухої речовини [25].

Не менше важливим моментом в механізмі накопичення селену спіруліною є фізична адсорбція селенітів полісахаридами (пептидогліканами), які входять до складу клітинної оболонки [8]. Аналогічні висновки були зроблені і авторами [79], згідно яких *S. subsalsa* теж акумулювала селен подібно.

Розподіл селену між внутрішньоклітинними високомолекулярними сполуками був різним серед різних видів водоростей: більшість селену зв'язалася з білками у клітинах *Spirulina platensis*, *Dunaliella salina* і *Dunaliella bardawill*, а у клітинах діатомеї *Phaeodactylum tricornutum* – з ліпідами, що відображає фізіологічні відмінності між водоростями [67]. У клітинах *S. platensis* та *D. salina* у білкову фракцію перейшло відповідно 71,20 і 93,75% селену, незначна кількість у ліпіди, полісахариди та нуклеїнові кислоти. У *D. bardawill* лише 15,21% від загального селену включилося до макромолекулярних компонентів, серед яких лише 10,45% – у білки. Решта Se, який міститься у клітині, очевидно, існує у вигляді низькомолекулярних сполук, таких як селеноамінокислоти чи селенгідрогени. Щодо *P. tricornutum*, то у них 60,08% від загальноклітинного селену зв'язалося з ліпідами, білки та полісахариди містили відповідно 22,28% і 17,75% [67].

У досліджах із зеленою водорістю *Scenedesmus quadricauda* встановили, що від 30% до 40% від загального селену у біомасі водоростей містилося в амінокислоті – селенметіоніні, його утворення прямо пропорційно залежало від концентрації Se у середовищі культивування. При цьому автори спостерігали підвищення активності тіоредуксинредуктази, як стресову реакцію-відповідь водоростей на цитотоксичний вплив підвищеної кількості мікроелементу [65].

Вплив селену на ріст і розвиток мікроводоростей. Дослідження впливу селену на ростові та метаболічні процеси представників морського та прісноводного фітопланктонних угруповань має велике значення. Це пояснюється виключно важливою роллю фітопланктону в біотрансформації селену у водних екосистемах, завдяки його первинному положенню в трофічному ланцюзі забезпечується функціонування наступних ланок. [27, 23, 60]. Водночас, в умовах інтенсивних культур для водоростей різних таксономічних видів вчені намагаються з'ясувати, за дії яких саме концентрацій селену з'являються перші ультраструктурні зміни у клітинах, які типи пошкоджень виникають при цьому та які концентрації призводять до загальної клітинної деструкції і можливої масової загибелі водних рослин і відповідно тваринних організмів [11, 30, 58, 65, 67, 74].

Як вже зазначалося, що для більшості представників морського фітопланктону Se^{+4} і Se^{+6} в концентраціях, які зазвичай рееструються в морі (10^{-10} – 10^{-7} М) [54], не лише не токсичні, але й

стимулюють ріст водоростей. Разом з тим, вищі концентрації селену в середовищі (особливо селенату Se^{+6}) у багатьох видів водоростей знижують рухову активність і швидкість росту, викликають порушення структури і метаболізму клітин [7, 30, 37, 81].

Так, у зеленої водорості *Dunaliella salina* високі дози селену спричиняли значні ультраструктурні зміни у мітохондріях, хлоропластах, вакуолях [11]. За дії Se у концентрації 5 мг/дм^3 було відмічено інгібування росту клітин, кількість хлорофілу *a* та екскреторних вакуолей зменшувалася, утворювалася одна велика вакуоля, яка щільно контактувала з ядром, що в результаті призводило до його деструкції. Вміст 10 мг/дм^3 селену у середовищі зумовлював різке зниження ростових процесів, руйнування клітини *D. salina* здійснювалося шляхом виходу вмісту екскреторних вакуолей у цитоплазму та ядро, і, як наслідок, спостерігався загальний клітинний аутоліз, що призводив до загибелі значної частини популяції *D. salina*. Досліджені концентрації селену мали однозначний токсичний вплив на водорість, оскільки навіть пересівання у чисте середовище не запобіг загибелі популяції *Dunaliella salina* [11, 56]. У цих самих експериментах низькі кількості селену ($0,01$ та $0,5 \text{ мг/дм}^3$) стимулювали збільшення чисельності клітин у культурі на 12 та 7% відповідно [10, 11]. Схожі результати щодо ультраструктурних змін у мембранах мітохондрій, руйнування тилакоїдів хлоропластів та зниження кількості хлорофілу у водорості *Chlamydomonas reinhardtii* під впливом селену були отримані у [44, 65].

У роботі [67] показано, що концентрації селену у середовищі нижчі від $5,0 \text{ мг/дм}^3$ стимулювали ріст *Spirulina platensis*, *Dunaliella salina*, *Dunaliella bardawill* та *Phaeodactylum tricornutum*. Разом з тим, мікроелемент у кількості $10, \text{ мг/дм}^3$ зумовлював пригнічення росту у *D. salina* та *D. bardawill*, але воно було більше виражене, ніж у *S. platensis* і *Ph. tricornutum*. Зі збільшенням концентрації селену ріст клітин пропорційно знижувався – для *Ph. tricornutum* за дії концентрації 20 та 25 мг/дм^3 , а для *S. platensis* за дії концентрацій у $50, 100$ та 200 мг/дм^3 . Також зазначено, що вплив токсиканту на культуру водоростей *Ph. tricornutum* мав часозалежний характер: протягом перших 10 - 12 діб дія навіть найвищої дози не спричиняла порушення ростових процесів, проте далі гальмування росту і розвитку клітин водорості були суттєвими (до 55%). Найвитривалішою до впливу селену виявилася *S. platensis* [67].

Ще в одній роботі, що присвячена дослідженню *Spirulina platensis* [78], виявлено, що концентрація селеніту натрію у 400 мг/дм^3 є максимально допустимою для внесення у середовище культивування для підвищення продуктивності і відповідно збільшення біомаси спіруліни. Найоптимальнішими для росту і розвитку культури ціанеї є концентрації в діапазоні $0,5 - 40 \text{ мг/дм}^3$. Майже такими самими виявився ефект впливу селену на ріст і розвиток *Spirulina maxima*, коли за дії концентрації селену у 40 мг/дм^3 спостерігали початок інгібування активності клітин водорості, а доза у 400 мг/дм^3 Se виявилася летальною для *S. maxima*. Оптимальними для цієї ціанобактерії були концентрації в межах $0,4 - 20 \text{ мг/дм}^3$ [81]. Ймовірно, що стимулюючий ефект селеніту на водорості *Spirulina platensis* зумовлений активізацією Se -залежних антиоксидантних ферментів, які ефективніше здійснюють видалення та знешкодження вільних радикалів, що, у свою чергу, призводило до зниження темпів старіння клітин водоростей [78]. Зокрема, селензалежна глутатіонпероксидаза була виявлена в *Euglena gracilis*, *E. gracilis* var *bacillaris* і *Astasia longa* [47, 48]. Достатньо високий рівень глутатіонпероксидазної активності мав місце у клітинах діатомеї *Thalassiosira pseudonana* [52]. Результати дослідів показали, що при культивування діатомеї *Th. pseudonana* у штучній морській воді з додаванням ^{75}Se -натрій селеніту у природній концентрації (10^{-8} M), значна частина селену була зосереджена у селеноензимі – глутатіонпероксидазі, а збільшення концентрації селену у середовищі культивування зумовлювало активізацію синтезу глутатіону [52, 76]. Також у цій та інших роботах, зазначено, що деякі мікроорганізми *Rhodospirillum rubrum*, *Rhodobacter sphaeroides*, *Ralstonia metallidurans* та ціанеї *Spirulina platensis* здатні чинити опір неорганічним сполукам селену через накопичення його у клітинах при нижчих концентраціях та відновлювати їх до Se^0 за дії вищих концентрацій, бо Se^0 володіє низькою розчинністю і тому є менш токсичним [39, 61, 78]. При високому рівні відновлювального процесу за дії концентрації селеніту більше 500 мг/дм^3 у культурі водоростей *Spirulina platensis*

відмічали поступове забарвлення середовища у червоний колір як результат утворення значної кількості Se^0 та випадання його в осад [9, 78].

При дослідженні впливу селену у високих концентраціях на мікроводорості [74] припустили, що цей мікроелемент може значною мірою впливати на активність та перебіг біохімічних реакцій в енергетичних циклах, які забезпечують необхідною енергією життєдіяльність клітин. Це спричиняло зменшення кількості необхідних інтермедіатів, що у свою чергу позначалося на темпах ростових процесів водоростей [67, 74]. Разом з тим, встановлено [22], що при дефіциті селену у середовищі вміст поліненасичених жирних кислот ряду ω -3 у клітинах *Scenedesmus quadricauda* зменшувалася вдвоє порівняно з контролем, який вирощували у середовищі з селеном. Значне зниження стійкості водорості *Scenedesmus quadricauda* до токсичного впливу селену за його вмісту у середовищі у 10 та 200 mg/dm^3 мало місце при дефіциті сірки. Додаткове внесення сполук и від 0,4 до 400 mM SO_4^{2-} частково компенсувало негативний вплив селену, так як приріст біомаси зеленої водорості збільшувався майже у 2 рази [65]. Одночасно автори спостерігали стресову реакцію *S. quadricauda* на цитотоксичність селену у вигляді підвищення активності тіоредоксинредуктази у 2–4 рази, яка мала часову та концентраційну залежність [65]. Крім того, досліджено, що додаткове внесення сульфату натрію у концентраціях 550 і 1100 mg/dm^3 у поживне середовище знижувало токсичний вплив високих доз селеніту 500 mg/dm^3 на ростові процеси культури ціанобактерії відповідно на 28 та 50% [78].

У роботі [80] при дослідженні високих концентрацій селеніту натрію на *Spirulina maxima* були отримані безпосередні докази участі селену в елімінації гідроксорадикалів ($\cdot\text{HO}$) у клітинах водорості за дії вмісту Se^{+4} більше, ніж 20 mg/dm^3 . При збільшенні вмісту цього мікроелементу вище за вказану кількість, спостерігалася активація пероксидного окислення ліпідів, яка відмічалася у збільшенні продукування малонового діальдегіду, зменшенні вмісту загальних ліпідів, каротиноїдів, поліненасичених жирних кислот та підвищенні частки насичених жирних кислот. Слід зазначити, що низькі концентрації селену (до 20 $\text{mg Se}^{+4}/\text{dm}^3$) стимулювали утворення хлорофілів, зокрема хлорофілу *a*, а високі – інгібували його біосинтез [80].

Результати експериментів [8] щодо впливу різних концентрацій селену на ріст *S. platensis* показали, що діапазон від 0,5 до 20,0 $\text{mg Se}/\text{dm}^3$ в жодному із варіантів досліду пригнічення росту культури не викликав. Криві динаміки приросту біомаси у колбах з додаванням селену у межах 1 – 20 mg/dm^3 були аналогічні кривій контролю. Пік біомаси був відмічений на 7-й день експерименту в колбах, що містили селеніт натрію в концентраціях 5 і 10 $\text{mg Se (IV)}/\text{dm}^3$, щільність культури була відповідно на 10,2 і 19,8% вищою, ніж в контролі [8].

Отже, прогнозування реакції фітопланктонних угруповань на гостре і хронічне забруднення селеном повинно ґрунтуватися на аналізі особливостей геохімічного циклу селену в даному регіоні, оцінки обсягів асиміляції і трансформації селену іншими компонентами водних екосистем (бактеріоплактоном, макрофітами, тваринами), а також визначенні домінуючих у фітопланктоні видів. Встановлення оптимальних концентрацій мікроелемента для росту культур у живильному середовищі сприятиме зростанню ефективності масового культивування мікроводоростей для отримання збагаченої селеном біологічно активної біомаси.

Механізми біологічної дії селену: есенціальність та токсичність. Як зазначалося, селен присутній у природних водоймах у кількох хімічних формах з різними ступенями окислення: селенати Se (+VI) , селеніти Se (+IV) , Se (0) елементарний селен у колоїдній формі та Se (-II) неорганічні селеніди, а також органічні сполуки селену. Вміст Se (+IV) – найбільш затребуваної мікроводоростями форми – складає не більше 10% [7, 14, 29, 45, 57, 69].

Співвідношення різних форм селену у різних районах (відкритих океанічних водах, прибережних зонах, прісноводних водоймах) суттєво відрізняється, що обумовлено конкретним поєднанням біологічних, гідрологічних та гідрохімічних чинників [3, 5, 14, 16]. Його вміст у морській воді, як правило, сягає близько 0,45 mkg/dm^3 , в прісноводних проточних водах – 0,2 mkg/dm^3 води. Зазначені природні кількості селену в цих водах, переважно селенату

або селеніту, є результатом геохімічних та геофізичних процесів: вивітрювання гірських порід, ерозії ґрунту, підняття глибинних водних мас, тощо [45, 57, 63, 69].

Відомо, що селен активно зв'язується органічними речовинами рослин (амінокислотами, поліпептидами, білками, ферментами, нуклеїновими кислотами, полісахаридами), які забезпечують процеси їх життєдіяльності. [2, 3, 15]. У клітинах рослин цей елемент бере участь у синтезі зв'язаної із селеноцистеїном тРНК. Його метаболізм відбувається шляхом обміну сірки, а селенцистеїн та селенметіонін входять до складу білків хлоропластів [2,4, 13, 57].

Рослинні організми, як вищі так і нижчі, здатні синтезувати з неорганічних сполук селену його органічні форми селенметіонін та селенцистеїн [65, 70]. З'ясовано, що селен у надмірних концентраціях може пригнічувати фотосинтез, зменшувати концентрацію хлорофілу [3, 4, 10, 50, 74]. Також існує припущення щодо ймовірної взаємодії селеніту з сульфгідрильними групами і як наслідок інгібування сульфгідрильних ферментів, таких як сукцинатдегідрогеназа у циклі Кребса [55].

З'ясовано, що селеніти у клітинах *Emiliania huxleyi* (Haptophyta) поглинаються за допомогою високоспорідненої АТФ-залежної системи та відразу метаболізуються до низькомолекулярних сполук і частково перетворюються, щонайменше, у шість селенопротеїнів, що отримали назву EhSEP1-6 [23]. Найпоширеніші селенопротеїни EhSEP1 та EhSEP2 є дисульфідними ізомерами гомологічних білків та тіоредоксинредуктазами відповідно. Участь селену в діяльності дисульфідізомераз є унікальною для *E. huxleyi*, тоді як тіоредоксинредуктаза знаходиться і багатьох інших водоростях [23, 46, 53, 65].

Дія сполук селену як антиоксидантів встановлена у великій кількості досліджень [1, 4, 5, 6, 56, 63]. Селен стимулює перетворення метіоніну на цистеїн і синтез глутатіону, що сприяє загальному збільшенню антиоксидантного потенціалу організму і детоксикації ліпопероксидів. Надлишок глутатіону, як і інших антиоксидантів (вітаміни E, C, A, убіхінон) частково послаблює дефіцит селену [1, 15].

Селен входить також до складу тіоредоксинредуктази, обумовлюючи її високу антиоксидантну активність. Зниження активності тіоредоксинредуктази може бути причиною збільшення чутливості клітин до окислювального стресу [6, 32]. З'ясовано, що мікроелемент у малих та середніх дозах здійснює ефективний антиоксидантний захист мітохондрій, у тому числі на фоні дефіциту глутатіону, який виконує в клітині чимало функцій: захист від активних форм кисню, відновлення і ізомеризація дисульфідних зв'язків, підтримання активності ферментних систем і функціонування біомембран, забезпечення резерву цистеїну, синтезу нуклеїнових кислот, а також підвищення резистентності клітин до дії токсикантів [6, 15, 42].

Висока активність селену як антиоксиданту надає іонам і сполукам радіопротекторні властивості, більш виражені, ніж в тіолових сполуках, сприяє захисту від токсичної дії кисню під тиском, від ультрафіолетового- та γ - опромінення, тощо [4].

Незважаючи на достатньо велику кількість досліджень, питання про есенціальне значення селену для росту та розвитку мікрободоростей залишається дискусійним. Так, у роботі [38] зазначається, що селен є необхідним компонентом мінерального живлення для багатьох діатомей та динофлагелати *Scrippsiella troxioidea*, бо автори спостерігали припинення їх росту вже на 3-тю добу за його відсутності. Для видів *Thalassiosira pseudonana* та *Corethron criophilum* були відзначені певні морфологічні зміни у співвідношенні «довжина/ширина» клітин при нестачі цього елемента та сповільнення ростових процесів. Коли дефіцит селену тривав більш, ніж 5 діб, відновлення росту не відбувалося взагалі [53]. Також були відмічені інші ультраструктурні зміни у клітин діатомових водоростей за недостатньої кількості селену, які проявлялися у дезінтеграції мембран ендоплазматичного ретикулуму, мітохондрій і хлоропластів, відбувалося порушення мітотичного циклу [36, 53]. Обов'язкова присутність селену для життєдіяльності клітин була доведена Ліндстремом у досліді з прісноводними водоростями *Peridinium cinctum* та *Peridonopsis borgei* (Dinophyta) [41].

У більшості лабораторних досліджень низькі концентрації селену (0,01 – 50 мкг/дм³), як правило, виявляли позитивний ефект на активацію ростових процесів у мікрободоростей [56, 60, 65, 66, 67, 78]. Так, у дослідженнях із зеленою водорістю *Dunaliella salina* [10] показано, що кількість клітин через 14 діб експерименту була вищою, ніж у контрольному варіанті за дії

концентрацій селену 0,01 та 0,5 мг/дм³, а кількість ультраструктурних змін у мітохондріях, вакуолях та хлоропластах не перевищувала контроль. Проте низка авторів засвідчує, що деякі види мікроводоростей, зокрема види зі східної частини Тихого океану з *Bacilliarophyta*, *Dynophyta* – *Gymnodinium simplex* та *Gymnodinium sanguineum*, *Chrysophyta* – *Chrysochromulina ericina* та *Chrysochromulina polylepis*, *Cyanophyta* – *Synechococcus* sp. селену не потребували [35, 36, 45, 53, 57, 58, 60].

Отже, потреба водоростей у селені суттєво відрізняється: від сотих часток мікрограма до десятків міліграм на літр, що визначається, очевидно, видовими особливостями метаболізму та функціонування клітин мікроводоростей. Загалом, для більшості представників як морського, так і прісноводного фітопланктону, природні концентрації селену (10^{-10} – 10^{-7} М) активували ріст і розвиток водоростей [16, 56, 57, 67]. Разом з тим, як вже зазначалося, крім есенсальної та стимулюючої дії на водні організми, селен та його сполуки проявляють також інгібуючий та токсичний вплив [40, 28, 67, 71]. За дії відносно високих концентрацій (від 100 мкг/дм³ до 200 мг/дм³) селен пригнічував ріст водоростей, порушував ультраструктуру клітин, зумовлював зменшення утворення та екскрецію проміжних продуктів обміну речовин, а також блокував енергетичні процеси [5, 7, 67, 73, 78].

Щодо нерезистентних водоростей, то токсичний ефект селену мав місце вже за дії концентрації селену 50 мкг/дм³ для морських видів *Proocentrum micans* (динофлагеллята) та *Selenastrum capricornutum* (зелена водорість) [21, 51].

Слід зазначити, що характер реакції-відповіді водоростей на вміст селену у середовищі суттєво залежить не лише від концентрації, а й від його молекулярної форми [37, 67, 65, 74]. Так, на прикладі 4 видів – *Dunaliella primolecta*, *Platymonassubcor diformis*, *Chlorella* sp. та *Porphyridium cruentum* було показано, що рівень інгібування ростових процесів селенатом натрію (Se^{6+}) був вищим, ніж у селенітом натрію (Se^{4+}) [71]. Було з'ясовано, що за дії концентрації 10 мкг Se^{6+} /дм³ всі види водоростей через 4-5 діб після початку експерименту гинули, тоді як за дії Se^{4+} тієї самої концентрації у культурі найбільш чутливої *P. subcordiformis* швидкість росту знизилася лише на 7-му добу на 30% і залишалася вже сталою до кінця експозиції. *Chlorella* sp. в цих умовах продовжувала рости швидше, ніж контроль протягом усіх 15-ти діб експерименту. Загибель культури водоростей не спостерігалася навіть при підвищенні концентрації селену (IV) до 100 мг/дм³ [71].

Ультраструктурні зміни спостерігали у *Cricosphaera elongate* при наявності у середовищі 50 мкг/дм³ селеніту натрію. Ці зміни проявлялися у виникненні між плазмалеомою та ендоплазматичним ретикулом щільних гранул, походження яких так і не було встановлено, але доведено методом рентгеноструктурного аналізу, що селену вони не містили [28]. Також було показано, що для клітин водорості *C. elongate* на ростові процеси селеніт виявляв більш токсичний вплив, ніж селенат [28].

У досліджах [10] встановили, що концентрації селену 5 та 10 мг/дм³ для *Dunaliella salina* були токсичними, так як спостерігалася значна кількість деструктивних змін у мітохондріях та вакуолях, припинявся ріст клітин. Разом з тим, визначено, що концентрацію іонів селену 1 мг/дм³ можна вважати пороговою для *Dunaliella salina* [10, 56].

Досить високі концентрації селенату та селеніту натрію (10^{-5} – 10^{-2} М та 10^{-7} - 10^{-3} М відповідно) досліджували на представниках морського фітопланктону. Виявлено, що мінімальні концентрації обох молекулярних форм селену сприяли активізації росту та приросту біомаси більшості видів водоростей, а максимальний вміст мікроелементу повністю інгібував життєву активність клітин. У всіх варіантах дослідів токсичність селену була видоспецифічною, проте негативний вплив селенату переважав над селенітом. При збільшенні концентрації селену клітини водоростей поступово втрачали рухливість, довжина джгутиків помітно вкорочувалася, збільшувалася кількість мітохондрій, зменшувалися об'єм хлоропластів та кількість крохмальних зерен. Серед решти водоростей, види *Amphidinium carterae*, *Dunaliella tertiolecta* і *Pavlova lutherii* залишалися життєздатними, але із значними морфологічними змінами [73].

Порівняння токсичності селеніту натрію та оксиду селену для зелених водоростей *Selenastrum capricornutum*, *Scenedesmus obliquus*, *Chlorella* sp. і *Monoraphidium convolutum*

показало, що оксид є токсичнішим, ніж селеніт, а синьо-зелені *Anabaenaflos alquae*, *Microcystis saeuginosa* та *Oscillatoria agardii* надавали перевагу оксиду і пригнічувалися селенітом [21].

Слід зазначити, що у ціанеї спостерігали специфічні реакції-відповіді на вплив різних молекулярних форм селену та відповідно їх концентрацій. Так, для більшості зелених водоростей концентрація Se^{+4} 100 мг/дм³ визнана сублетальною [1, 22, 24, 28], то максимальні дози Se^{+4} , що стимулювали ріст ціанобактерій *Anabaenaflos alquae* і *Microcystis saeuginosa*, сягали 3,2 мг/дм³ [21]. Ще вищою стійкістю до селену володіють представники роду *Spirulina*. В експериментах [79] було продемонстровано, що види *Spirulina platensis*, *Spirulina maxima* та *Spirulina subsalsa* виявляли високу фізіологічну активність та швидкість росту за дії концентрацій селену 20 – 40 мг/дм³, а летальною дозою для *S. maxima* був вміст Se^{+4} у середовищі 400 мг/дм³ [79, 81].

В інших дослідях з'ясували, що культура *Spirulina platensis* зберігала життєздатність за дії селенату натрію у 170 мг/дм³ (відповідає 77,5 мг/дм³ іонів селену) [9]. Разом з тим, максимальна продуктивність і швидкість росту та розмноження клітин *S. platensis* у накопичувальній культурі спостерігалася за дії концентрації Se^{+4} 5 – 10 мг/дм³ [8].

Вважається [33], що стійкість до високих доз різних токсикантів, включно селену, у *Cyanophyta* зумовлена їх здатністю до синтезу екстрацелюлярних поліаніонних полісахаридів, які утворюють слизові капсули навколо клітин. Отже, стратегія захисту клітин у ціанобактерій спрямована на зовнішнє знешкодження токсичних речовин для запобігання потраплянню їх у середину клітини [9, 20, 26, 33].

Серед інших представників фітопланктону, які проявляли високу толерантність до Se^{+4} та Se^{+6} , відмічені зелені водорості *Chlorella* sp. (*Chlorophyta*) та *Porphyridium cruentum* (*Rodophyta*), які переносили концентрації селену до 100 мг/дм³ [31, 71]. Очевидно, важливу роль у формування стійкості до високих доз селену відігравали білки, вміст яких досягав у клітинах 40–60 % [31, 43].

Щодо водорозчинних органічних сполук селену, то дані, отримані [68], свідчать про їх меншу токсичність, ніж селенатів для прісноводної водорості *Chrysochromula breviturrita*. За дії однакових концентрацій різних молекулярних форм (50 мкл/дм³) диметилселенід та селеніт натрію стимулювали ріст водоростевих клітин у рівній мірі, селенометіонін сприяв збільшенню біомаси *C. breviturrita* на 25 % порівняно до приросту отриманого у присутності селеніту [68].

Отже, у монокультурах різних видів водоростей межі між необхідною кількістю селену та його токсичністю є доволі широким, видоспецифічними та непередбачуваними. Проте, не слід екстраполювати отримані результати у лабораторних дослідках на природні угруповання. Фітопланктон у нативних умовах піддається одночасному впливу різних за токсичністю хімічних форм селену та є складним комплексом видів з різною чутливістю і потребою до цього мікроелементу.

Висновки

Як прісноводні, так і морські водорості здатні у достатній кількості накопичувати селен за його високих концентрацій у середовищі проживання та включати його у внутрішньоклітинні високомолекулярні сполуки. Це можна розглядати як механізм детоксикації та як спосіб зберігання селену клітинами водоростей.

Проаналізовані дані свідчать про схожість окремих процесів метаболізму селену у клітинах морських і прісноводних водоростей, зокрема його участь в регуляції та активації антиоксидантних ферментзалежних процесів, перерозподіл внутрішньоклітинного пулу селену, а саме перетворення неорганічних токсичних сполук селену та їх акумуляція в органічних молекулах.

Крім того, мікроводорості можна використовувати як найбільш продуктивний об'єкт для отримання селензбагаченої біомаси при виробництві біологічно активних добавок та продуктів харчування.

1. Барабой В. А. Селен: биологическая роль и антиоксидантная активность / В. А. Барабой, Е. Н. Шестакова // Укр. біохім. журн. – 2004. – Т. 76, № 1. – С. 23–32.

2. Воробець Н. М. Селен в рослинах та ґрунті, його вплив на метаболізм рослин // Наук. вісник Ужгород. універ. Серія Біологія. – 2008. – Вип. 24. – С. 144–148.
3. Гмошинский И. В. Микроэлемент селен: роль в процессах жизнедеятельности. Обзорная информация / И. В. Гмошинский, В. К. Мазо, В. А. Тутельян, С. А. Хотимченко // Экология моря. – 2000. – Вып. 54. – С. 5–20.
4. Давидова О. Є. Фізіолого-біохімічні та стресспротекторні функції селену в рослинах / О. Є. Давидова, В. А. Вешицький, П. П. Яворівський // Физиол. и биохим. культурн. растений. – 2009. – Т. 41, № 2. – С. 109–122.
5. Дробецька І. В. Вплив умов мінерального живлення на ріст і хімічний склад *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitler : автореф. дис. на здобуття наук. степеня канд. біол. наук : спец. 03.00.17. «Гідробиологія» / І. В. Дробецька. – Севастополь, 2005. – 24 с.
6. Калинина Е. В. Участие тио-, перокси- и глутаредоксинов в клеточных редокс-зависимых процессах / Е. В. Калинина, Н. Н. Чернов, А. Н. Саприн // Успехи биол. химии. – 2008. – Т. 48. – С. 319–358.
7. Минюк Г. С. Влияние селена на жизнедеятельность морских и пресноводных микроводорослей (обзор) / Г. С. Минюк, И. В. Дробецкая // Экология моря. – Вып. 54. – 2000. – С. 26–37.
8. Минюк Г. С. Влияние селена на рост микроводоросли *Spirulina platensis* (Nords.) в накопительной и квазинепрерывной культурах / [Г. С. Минюк, Р. П. Тренкеншу, А. В. Алисиевич, И. В. Дробецкая] // Экология моря. – Вып. 54. – 2000. – С. 42–49.
9. Попова В. В. Влияние селена и цинка на рост *Spirulina platensis* и оптимизация внутриклеточного накопления этих элементов : автореф. дис. на соискание учен. степени канд. биол. наук: спец. 03.00.23 «Биотехнология» / В. В. Попова. – Москва, 2004. – 22 с.
10. Реунова Ю. А. Влияние селена на морфо-функциональные характеристики морской одноклеточной водоросли *Dunaliella salina* (Chlorophyta) : автореф. дис. на соискание учен. степени канд. биол. наук: спец. 03.00.16 «Экология» / Ю. А. Реунова. – Владивосток, 2007. – 20 с.
11. Реунова Ю. А. Влияние селена на рост и ультраструктуру клеток морской одноклеточной водоросли *Dunaliella salina* (Chlorophyta) / [Ю. А. Реунова, Н. А. Айздайчер, Н. К. Христофорова, А. А. Реунов] // Биология моря. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 150–157.
12. Рудик В. Ф. Оптимизация состава питательной среды для культивирования *Spirulina platensis* Geitl. (Cyanophyta) методом математического планирования эксперимента / В. Ф. Рудик, В. П. Бульмага, С. В. Макасова // Альгология. – 2008. – Т. 18, № 3. – С. 337–346.
13. Серегина И. И. Биологическая роль селена в растениях / И. И. Серегина, Н. Т. Ниловская // Агрехимия. – 2002. – № 10. – С. 76–85.
14. Сидельникова В. Д. Геохимия селена в биосфере // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. – М. : Наука, 1999. – Т. 23. – С. 81–99.
15. Снітинський В. В. Біохімічна роль селену / В. В. Снітинський, Г. Л. Антоняк // Укр. біохім. журн. – 1994. – Т. 66, № 35. – С. 3–9.
16. Струпуль Н. Э. Аккумуляция селена гидробионтами Японского моря в естественных и экспериментальных условиях : автореф. дис. на соискание учен. степени канд. биол. наук : спец. 03.00.23 «Биотехнология», 03.00.16. «Экология» / Н. Э. Струпуль. – Владивосток, 2003. – 24 с.
17. Тамбиев А. Х. Аккумуляция селена микроводорослями и цианобактериями / А. Х. Тамбиев, Н. Н. Кирикова // Экология моря. – 2000. – Вып. 54. – С. 38–41.
18. Тренкеншу Р. П. Влияние антогонизма серы и селена на рост и биохимические показатели спирулины / Р. П. Тренкеншу, И. В. Дробецкая // Экология моря. – 2000. – Вып. 54. – С. 50–57.
19. Тутельян В. А. Значение биологически активных добавок в современной структуре питания // Российские аптеки. – 2004. – № 7-8. – С. 57–59.
20. Шнюкова Е. И. Аккумуляция ионов металлов экзополисахаридами *Nostoclinckia* (Roth) Born. et Flach. (Cyanophyta) / Е. И. Шнюкова // Альгология. – 2005. – Т. 15, № 2. – С. 172–180.
21. Abdel-Hamid M. I. M. Effect of selenium on the growth of some selected green and blue-green algae / M. I. Abdel-Hamid, O. M. Skulberg // Lakes Reserv.: Res. Manage. – 1995. – Vol. 1, № 3. – P. 205–211.
22. Ahlgren G. Effects of selenium on fatty acid content in green alga *Scenedesmus quadricauda* / G. Ahlgren, C. Forsberg // Meet. Phycol. Soc. America, Ames, IA (USA), 1-5 Aug. 1993. // J. Phycol. – 1993. – Vol. 29, № 3. – P. 20.
23. Araie H. Selenium Utilization strategy by microalgae : Review / H. Araie, Y. Shiraiwa // Molecules. – 2009. – Vol. 14. – P. 4880–4891.
24. Baines S. B. Uptake of dissolved organic selenides by marine phytoplankton / [S. B. Baines, N. S. Fisher, M. A. Doblin, G. A. Cutter] // Limnol. Oceanogr. – 2001. – Vol. 46, № 8. – P. 1936–1944.
25. Belay A. Current knowledge on potential health benefits of *Spirulina* / A. Belay, Y. Ota, K. Miyakawa // J. Appl. Phycol. – 1992. – Vol. 5, № 2. – P. 235–241.
26. Bender J. Uptake and transformation of metals and metalloids by microbial mats and their use in bioremediation / J. Bender, R. F. Lee, P. Phillips // J. Ind. Microbiol. – 1995. – Vol. 14, № 2. – P. 113–118.
27. Besser J. M. Bioaccumulation of organic and inorganic selenium in laboratory food chain / J. M. Besser, T. J. Ganfield, T. W. La-Point // Environ. Toxicol. Chem. – 1993. – Vol. 12, № 1. – P. 57–72.

28. **Boisson F.** Toxicity and accumulation of selenite and selenate in the unicellular marine alga *Cricosphaera elongate* / F. Boisson, M. Gnassia-Barelli, M. Romeo // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 1995. – Vol. 28. – P. 487–493.
29. **Boisson F.** Selenium in plankton from the northwestern Mediterranean Sea / F. Boisson, M. Romeo // Water Res. – 1996. – Vol. 3, № 11. – P. 2593–2600.
30. **Boisson F.** Effect of selenium on marine algae / F. Boisson, M. Romeo, M. Gnassia-Barelli // Mar. Tech. Rep. Ser. – 1994. – Vol. 79. – P. 13–31.
31. **Bottino N. R.** Selenium-containing amino acids and proteins in marine algae / N. R. Bottino, C. H. Banks, K. J. Irgolic [et al.] // Phytochemistry. – 1984. – Vol. 23, № 11. – P. 2445–2452.
32. **Daniels L. A.** Selenium metabolism and bioavailability / L. A. Daniels // Biol. Trace Elem. Res. – 1996. – Vol. 54. – P. 185–199.
33. **De Philippis R.** Exocellular polysaccharides from cyanobacteria and their possible application / R. De Philippis, M. Vincenzini // FEMC Microbiol. Rev. – 1998. – Vol. 22, № 3. – P. 151–175.
34. **Fatoki O. S.** Biomethylation in the natural environment. A review / O. S. Fatoki // S. Afr. J. Sci. – 1997. – Vol. 93, № 8. – P. 366–368.
35. **Gennity J. M.** The binding of selenium to the lipids of two unicellular marine algae / J. M. Gennity, N. R. Bottino, R. A. Zingaro [et al.] // Biochem. Biophys. Res. Commun. – 1984. – Vol. 118, № 1. – P. 176–182.
36. **Harrison P. J.** Survey of selenium requirements in marine phytoplankton / P. J. Harrison, P. W. Yu, P. A. Thompson [et al.] // Mar. Ecol. Prog. Ser. – 1988. – Vol. 47. – P. 89–96.
37. **Hu M.** Preferential uptake of Se(IV) over Se(VI) and the production of dissolved organic Se by marine phytoplankton / M. Hu, Y. Yang, J. M. Martin, K. Yin, P. J. Harrison // Marine Environ. Research. – 1996. – Vol. 44, № 2. – P. 225–231.
38. **Kai N.** The oxidation state and its distribution of selenium in the ocean – 2. The vertical distribution of selenium in the Pacific Ocean and the Bay of Bengal / N. Kai, T. Ueda, K. Nagatomo [et al.] // J. Shimonoseki Univ. Fish. Suisandai Kenpo. – 1993. – Vol. 41, № 2. – P. 61–64.
39. **Kessi J.** Reduction of selenite and detoxification of elemental selenium by the phototrophic bacterium *Rhodospirillum rubrum* / J. Kessi, M. Ramuz, E. Wehrli, M. Spycher, R. Bachofen // Appl. Environ. Microbiol. – 1999. – Vol. 65. – P. 4734–4740.
40. **Kiffney P.** The toxicity and bioaccumulation of selenate, selenite and seleno-L-methionine in the cyanobacterium *Anabaena flos-aquae* / P. Kiffney, A. Knight // Arch. Environ. Contam. Toxicol. – 1990. – Vol. 19, № 4. – P. 487–493.
41. **Lindstroem K.** Selenium as growth factor for plankton algae in laboratory experiments and in some Swedish lakes / K. Lindstroem // Hydrobiologia. – 1983. – Vol. 183, № 1-2. – P. 35–48.
42. **Lu J.** Selenoproteins / J. Lu, A. Holmgren // J. Biol. Chem. – 2009. – Vol. 284, № 2. – P. 723–727.
43. **Miyachi S.** Diversity of microalgae and their possible application // Environmental impacts of aquatic-biotechnology / S. Miyachi. – Paris-France : OECD, 1995. – P. 28–31.
44. **Morlon H.** Toxicity of selenite in the unicellular green algae *Chlamydomonas reinhardtii*: comparison between effects at the population and sub-cellular level / H. Morlon, C. Fortin, M. Floriani [et al.] // Aquat. Toxicol. – 2005. – Vol. 73, № 1. – P. 65–78.
45. **Nakaguchi Y.** Selenium Speciation in the Eastern Tropical and Subtropical South Pacific Ocean / Y. Nakaguchi, Y. Mitsuhashi, K. Kitahata, A. Fujita [et al.] // Science and Technology. – 2009. – Vol. 21, № 2. – P. 25–33.
46. **Novoselov S. V.** Selenoprotein and selenocysteine insertion system in the model plant cell system *Chlamydomonas reinhardtii* / S. V. Novoselov, M. Rao, N. V. Onoshko, H. Zhi [et al.] // EMBO J. – 2002. – Vol. 21. – P. 3681–3693.
47. **Overbaugh J. M.** Detection of glutathione peroxidases in some microalgae / J. M. Overbaugh, R. Fall // FEMS Microbiol. Lett. – 1982. – Vol. 27, № 13. – P. 371–375.
48. **Overbaugh J. M.** Characterization of a selenium independent glutathione peroxidase from *Euglena gracilis* / J. M. Overbaugh, R. Fall // Plant Physiol. – 1985. – Vol. 77. – P. 437–442.
49. **Oyamada N.** Methylation of inorganic selenium compounds by freshwater green algae *Ankistrodesmus* sp., *Chlorella vulgaris* and *Selenastrum* sp. / N. Oyamada, G. Takahashi, M. Ishizaki // Eisei Kadaku. – 1991. – Vol. 37, № 2. – P. 83–88.
50. **Padmaja K.** Inhibition of chlorophyll synthesis by selenium: Involvement of lipoxygenase mediated lipid peroxidation and antioxidant enzymes / K. Padmaja, B. V. Somasekharaiah, A. R. K. Prasad // Photosynthetica. – 1995. – Vol. 31. – P. 1–7.
51. **Prevot P.** Responses to the action of cadmium and selenium in two dinoflagellates *Prorocentrum micans* and *Cryptocodinium cohnii* / P. Prevot, M. O. Soyer-Gobillard // Ministère de l'Environnement, Paris France. Com. Scientifique Milieu Marin. – 1988. – Vol. 14, № 1. – P. 267–271.
52. **Price N. M.** Specific selenium-containing macromolecules in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana* / N. M. Price, P. J. Harrison // Plant Physiol. – 1988. – Vol. 86. – P. 192–199.

53. Price N. M. Selenium: An essential element for growth for coastal marine diatom *Thalassioira pseudonana* (Bacillariophyceae) / N. M. Price, P. A. Thompson, P. J. Harrison // J. Phycol. – 1987. – Vol. 23. – P. 1–9.
54. Qiao X. F. Fluorimetric determination of Se (IV), Se (VI) and total selen in sea water / X. F. Qiao, S. H. Lan, J. Y. Lin // Mar. SciBull. – 1985. – Vol. 4. – P. 13–17.
55. Ray N. R. Liver succinoxidase and kidney dehydrogenase activities on selenium toxicity / N. R. Ray, A. K. Ray // Indian Vet. J. – 1975. – Vol. 52, № 4. – P. 267–270.
56. Reunova Yu. A. Growth and ultrastructure of the marine unicellular alga *Dunaliella salina* (Chlorophyta) after chronic selenium intoxication / Yu. A. Reunova, N. A. Aizdaicher, N.K. Khristoforova, A. A. Reunov // Rus. J. of Marine Biology. – 2007. – Vol. 33, № 3. – P. 166–172.
57. Rezanka T. Biologically active compounds of semi-metals. Review / T. Rezanka, K. Sigler // Phytochemistry. – 2008. – Vol. 69. – P. 585–606.
58. Rhodes L. Morphology and growth characteristics of *Chrysochromulina* species (Haptophyceae = Prymnesiophyceae) isolated from New Zealand coastal waters / L. Rhodes, B. Burke // New Zealand J. of Marine and Freshwater Research. – 1996. – Vol. 30. – P. 91–103.
59. Riedel G. F. The influence of pH and media composition on the uptake of inorganic selenium by *Chlamydomonas reinhardtii* / G. F. Riedel, J. G. Sanders // Environ. Toxicol. Chem. – 1996. – Vol. 15, № 9. – P. 1577–1583.
60. Riedel G. F. Uptake, transformation and impact of selenium in freshwater phytoplankton and bacterioplankton communities / G. F. Riedel, J. G. Sanders, C. C. Gilmour // Aquat. Microb. Ecol. – 1996. – Vol. 11, № 1. – P. 43–51.
61. Roux M. Mobilization of selenite by *Ralstonia metallidurans* CH34 / M. Roux, G. Sarret, I. Pignot-Paintrand, M. Frontecave, J. Coves // Appl. Environ. Microbiol. – 2001. – Vol. 67. – P. 769–773.
62. SakuraYoshida. Selenium in Seafood Materials. A review / SakuraYoshida, Mamoru Haratake, Takeshi Fuchigami, MorioNakayama // J. Health Science. – 2011. – Vol. 57, № 3. – P. 215–224.
63. Shao S. Біохімічний кругообіг селену, регулююча дія на трофічні процеси та вплив факторів довкілля / S. Shao, W. Yu, Y. Zhang [et al.] // Shengtaixuezhazhi = Chin. J. Ecol. – 2005. – Vol. 24, № 10. – P. 1197–1203.
64. Torres M. A. Biochemical biomarkers in algae and marine pollution. A review / M. A. Torres, M. Barros, S. G. Campos, E. Pinto [et al.] // Ecotoxicol. Environ. Safety. – 2008. – Vol. 71. – P. 1–15.
65. Umysová D. Bioaccumulation and toxicity of selenium compounds in the green alga *Scenedesmus quadricauda* / D. Umysová, M. Vítová, I. Doušková, K. Bišová [et al.] // BMC Plant Biology. – 2009. – Vol. 9, № 58. – P. 1–16.
66. Vandermeulen J. H. Cycling of selenite and selenate in marine phytoplankton / J. H. Vandermeulen, A. Foda // Mar. Biol. – 1988. – Vol. 98, № 1. – P. 115–123.
67. Wang Dazhi. Toxicity and accumulation of selenite in four microalgae / Wang Dazhi, Cheng Zhaodi, Li Shaojing, Gao Yahui // Chinese J. Oceanology and Limnology. – 2003. – Vol. 21, № 3. – P. 280–285.
68. Wehr J. D. Selenium requirement of a bloom-forming planktonic algae from softwater and acidified lakes / J. D. Wehr, L. M. Brown // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1985. – Vol. 42. – P. 1783–1788.
69. Weiping X. Biochemical cycles of selenium in Antarctic water / X. Weiping, Z. Haishen, T. Jianan // J. Environ. Sci. China. – 1996. – Vol. 8, № 1. – P. 1–126.
70. Whanger P. D. Selenocompounds in plants and animals and their biological significance / P. D. Whanger // J. Amer. College Nutr. – 2002. – Vol. 21. – P. 223–232.
71. Wheeler A. E. The effect of selenate, selenite, and sulfate on the growth of six unicellular marine algae / A. E. Wheeler, R. A. Zingaro, K. Irgolic [et al.] // J. Exp. Mar. Biol. Ecol. – 1982. – Vol. 57. – P. 181–194.
72. Williams M. J. Effect of sulfate on selenite uptake and toxicity in green alga *Selenastrum capricornutum* / M. J. Williams, R. S. Odle, A. W. Knight // Frch. Environ. Contam. Toxicol. – 1994. – Vol. 27, № 7. – P. 449–453.
73. Wong D. Effects of selenite and selenate on the growth and motility of seven species of marine microalgae / D. Wong, L. Oliveira // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1991a. – Vol. 48. – P. 1193–1200.
74. Wong D. Effects of selenite and selenate toxicity on the ultrastructure and physiology of three species of marine microalgae / D. Wong, L. Oliveira // Can. J. Fish. Aquat. Sci. – 1991b. – Vol. 48. – P. 1201–1211.
75. Wrench J. J. Selenium metabolism in the marine phytoplankters *Tetraselmis tetrathele* and *Dunaliella minuta* / J. J. Wrench // Marine Biology. – 1978. – Vol. 49. – P. 231–236.
76. Yamaoka Y. Biosynthesis of glutathione and environmental factors relating to selenium accumulation by algae / Y. Yamaoka, O. Takimura, H. Fuse // Program of the First International Marine Biotechnology Conference (IMBC'89). – Tokyo, 1989. – P. 63.
77. Yang Yiping. Uptake and transformation of selenium by marine phytoplankton / Yang Yiping, Hu Minghui // J. Oceanogr. Taiwan Strait Taiwan Haixia. – 1996. – Vol. 15, № 4. – P. 319–323.
78. Zhi-Yong Li. Bioeffects of selenite on the growth of *Spirulina platensis* and its biotransformation / Zhi-Yong Li, Si-YuanGuo, Lin Li // Bioresource Technology. – 2003. – Vol. 89. – P. 171–176.

79. Zhou Z. Study on the accumulation of selenium and its binding to the proteins, polysaccharides and lipids from *Spirulina maxima*, *S. platensis* and *S. subsalsa* / Z. Zhou, P. Li, Z. Liu [et al.] // Oceanol. Limnol. Sin. Haiyang Yu Huzhao. – 1997. – Vol. 28, № 4. – P. 363–370.
80. Zhou Z. G. Effects of selenium on lipid peroxidation in *Spirulina maxima* / Z. G. Zhou, Z. L. Liu // Botanica Marina. – 1997. – Vol. 40. – P. 107–102.
81. Zhou Z. G. Effects of selenium on the growth and selenium contents of *Spirulina maxima* / Z. G. Zhou, Z. L. Liu // Mar. Sci. Haiyang Kexue. – 1997. – Vol. 5. – P. 42–45.

О.И. Боднар, Г.Б. Винярська, А.В. Станиславчук, В.В. Грубинко

Тернопольской национальной педагогический университет им. Владимира Гнатюка, Украина

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ СОЕДИНЕНИЙ СЕЛЕНА И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ У ВОДОРОСЛЕЙ

Проанализированы литературные данные о влиянии соединений селена на жизнедеятельность морских и пресноводных водорослей. Результаты проанализированных исследований свидетельствуют о возможности накопления микроводорослями селена в больших количествах с последующим его включением в внутриклеточные высокомолекулярные соединения. Это можно рассматривать как механизм детоксикации и как способ хранения селена клетками водорослей. Существует принципиальное сходство некоторых процессов метаболизма селена в клетках водорослей разных видов и экологических групп, в частности его участие в регуляции и активации антиоксидантных процессов и в перераспределении внутриклеточного пула этого микроэлемента. Кроме этого, отмечено, что обогащенную селеном биомассу водорослей можно эффективно использовать как наиболее продуктивный объект для получения биологически активных добавок и продуктов питания.

Ключевые слова: водоросли, селен, селенсодержащие соединения, накопление, токсичность, регуляция

O.I. Bodnar, G.B. Vinyarska, A.V. Stanislavchuk, V.V. Grubinko

Ternopil Volodymyr Hnatiuk National Pedagogical University, Ukraine

SPECIFIC FEATURES OF SELENIUM COMPOUNDS ACCUMULATION AND ITS BIOLOGICAL ROLE IN ALGAE

There have been analyzed scientific sources concerning the effects of selenium compounds on the vital activity of marine and freshwater algae. It has been noted that there is a fundamental similarity of some selenium metabolism processes in their cells, including its participation in the regulation and activation of antioxidant enzymatic dependent processes and in the redistribution of the intracellular pool of this microelement.

The results of the analyzed studies are indicative of the possibility of accumulation of selenium by microalgae in large quantities, followed by its inclusion into intracellular macromolecular compounds. This can be regarded as a mechanism for detoxification and as a means of retaining selenium by algae cells. Besides, it has been noted that selenium enriched algae biomass can be used effectively as the most productive object for biologically active additives and articles of food.

Key words: algae, selenium, selenium compounds accumulation, toxicity, regulation

Рекомендує до друку

Н.М. Дробик

Надійшла 04.02.2013