

УДК 582.272.74-119-154(268.45)

DOI: 10.21072/mbj.2022.07.3.05

ДИНАМИКА СОДЕРЖАНИЯ СВОБОДНЫХ АМИНОКИСЛОТ В БУРОЙ ВОДОРΟΣЛИ *FUCUS VESICULOSUS* LINNAEUS, 1753 БАРЕНЦЕВА МОРЯ В ТЕЧЕНИЕ ГОДА

© 2022 г. М. П. Клиндух

Мурманский морской биологический институт Российской академии наук,
Мурманск, Российская Федерация
E-mail: klindukh.maria@yandex.ru

Поступила в редакцию 14.04.2021; после доработки 06.10.2021;
принята к публикации 19.08.2022; опубликована онлайн 13.09.2022.

Свободные аминокислоты (САК) являются важными биохимическими соединениями любой клетки. Их состав и содержание зависят от физиологического состояния, абиотических факторов среды и фазы развития организма. Функции САК в растениях очень разнообразны и включают участие не только в синтезе белков и других соединений, но и в адаптации водорослей к неблагоприятным условиям среды. Сведения о динамике САК важны для понимания их роли в формировании устойчивости водорослей к меняющимся факторам среды. Цель данного исследования — определить содержание САК в бурой водоросли *Fucus vesiculosus* и их сезонные изменения и выявить зависимости от факторов среды и фазы развития фукуса. Водоросли для изучения собирали на литорали Кольского залива Баренцева моря в период отлива раз в месяц с декабря 2015 г. по декабрь 2016 г. Для исследования использовали среднюю часть таллома. Качественный и количественный состав САК определяли методом высокоэффективной жидкостной хроматографии. Качественный состав САК в течение года не изменялся; доминирующими в пуле САК были глутаминовая и аспарагиновая кислоты, аланин и пролин. Содержание САК изменялось в течение года; максимальное количество отмечено в весенне-летний период. Содержание САК зависело от внешних факторов среды. Определены корреляционные зависимости между концентрациями отдельных САК и температурой воздуха, температурой и солёностью воды. Динамика САК в разные фазы развития фукуса связана с происходящими в водорослях процессами; на неё влияют скорость роста, клеточная метаболическая активность, скорость фотосинтеза и генеративное развитие. Для каждой из фаз развития характерна своя динамика содержания САК. На основании динамики концентрации САК у фукуса найдены соответствия с фазами развития (покоя, активации роста, роста, накопления запасных веществ). В качестве одного из резервных источников органического азота у фукуса, возможно, выступают свободный глутамат и аспарат. Транспорт органических форм азота в талломе фукуса, вероятно, осуществляется за счёт глутамата, аспартата, аланина и пролина.

Ключевые слова: *Fucus vesiculosus*, свободные аминокислоты, сезонные изменения, фазы развития, температура, солёность, Баренцево море

Аминокислоты являются необходимыми для жизни любого организма биохимическими соединениями. В организме они находятся в двух состояниях — связанном и свободном. Свободные аминокислоты (далее — САК) принимают участие в построении молекул белков и пептидов, в синтезе азотистых и безазотистых соединений, таких как нуклеотиды, фитогормоны, витамины, алкалоиды, бетаины, пигменты, полифенолы и др. (Hildebrandt et al., 2015 ; Parthasarathy et al., 2018 ; Rhodes & Hanson, 1993 ; Zrenner et al., 2006). Кроме того, САК выполняют роль

сигнальных молекул (Lam et al., 1998 ; Oliveira & Coruzzi, 1999), принимают участие в процессах адаптации растений к изменяющимся условиям окружающей среды (Galili & Höfgen, 2002 ; Stewart & Larher, 1980), служат антиоксидантами, осморегуляторами, криопротекторами (Harris & Logan, 2018 ; Jackson & Seppelt, 1995 ; Stewart & Larher, 1980 ; Trovato et al., 2008). У водорослей, как и у высших растений, САК участвуют в транспорте органического азота по таллому, а также могут выступать в роли запасных источников азота и накапливаться для использования в процессах роста и развития в период низкого содержания в среде данного биогенного элемента (Diouris, 1989 ; Naldi & Wheeler, 1999 ; Schmitz & Srivastava, 1979). САК участвуют во многих метаболических процессах в растениях и отражают физиологическое состояние организма.

Fucus vesiculosus Linnaeus, 1753 является одним из наиболее распространённых видов водорослей побережья Баренцева моря. В последнее время много внимания уделяют изучению физиологических особенностей фукуса как модельного объекта для исследования механизмов адаптации водорослей к условиям высоких широт (Makarov et al., 2010 ; Ryzhik, 2016 ; Ryzhik et al., 2021 ; Tropin et al., 2003). Между тем данные по содержанию САК единичны и в основном получены в результате однократных или двукратных сборов водорослей с целью определения возможности их использования в качестве сырья для различных отраслей перерабатывающей промышленности (Пепина, 2005 ; Klindukh & Obluchinskaya, 2018 ; Maehre et al., 2014 ; Mouritsen et al., 2019 ; Peinado et al., 2014). При этом изменение состава и содержания САК в зависимости от внешних факторов среды и фазы развития растений, а также их значение и роль для самих водорослей практически не описаны. Эти данные важны для понимания роли САК в формировании адаптации и в сохранении устойчивости организма в изменяющихся условиях среды обитания.

Цель работы — определить содержание САК в бурой водоросли *F. vesiculosus*, выявить сезонные изменения и зависимости накопления САК от факторов среды и фазы развития водоросли.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Для изучения сезонной динамики состава и содержания САК у бурой водоросли *F. vesiculosus* материал собирали ежемесячно с декабря 2015 г. по декабрь 2016 г. на литорали Кольского залива Баренцева моря в период отлива (район Абрам-мыса; 68°58'N, 33°01'E). Образцы водорослей были фертильными, с 7–10 дихотомическими ветвлениями. Одновременно проводили измерения температуры воды и воздуха ртутным термометром (ТЛ-4, Россия) и солёности воды рефрактометрическим солемером (RHS-10АТС, Китай). Для исследования использовали средний участок таллома (4-е и 5-е дихотомические ветвления), как наиболее физиологически зрелую и активную часть. У водорослей (5–6 талломов) отделяли часть таллома, измельчали и фиксировали 96%-ным этиловым спиртом. Фиксированные пробы хранили в тёмном прохладном месте в герметичных пробирках.

Экстракцию САК из образцов проводили 70%-ным этанолом, нагретым до +60...+70 °С: спиртовую настойку сливали, водоросли измельчали в ступке со стеклянным песком и заливали 7 мл горячего 70%-ного этанола; водоросли настаивали при постоянном перемешивании в течение 1 ч, затем смесь центрифугировали 5 мин при 3000 об·мин⁻¹ для отделения осадка; экстракт сливали в выпарительную чашку, а осадок повторно заливали горячим этанолом. Процесс экстракции повторяли 3 раза. Полученные экстракты объединяли и упаривали на водяной бане досуха. Осадок растворяли в 10 мл дистиллированной воды, центрифугировали 10 мин при 5000 об·мин⁻¹; очистку проводили методом ионообменной хроматографии на катионите КУ-2-8 (Методы, 1975). Сухой осадок, полученный после очистки, растворяли в небольшом количестве дистиллированной воды и использовали для определения САК.

Состав и содержание САК анализировали по стандартной методике на жидкостном хроматографе Shimadzu LC-20AD Prominence (Япония) с детектором на фотодиодной матрице Shimadzu SPD-M20A Prominence и с хроматографической колонкой 250 × 4,6 мм Supelco C18, 5 мкм (США) (Руденко и др., 2010). Измерение осуществляли в двух параллельных пробах в двукратной повторности ($n = 4$). Данные по содержанию САК представлены в виде средних значений с указанием стандартного отклонения.

Содержание сухих веществ в образцах определяли в двукратной повторности по стандартной методике: навеску исследуемого образца сырой массой около 1 г высушивали до постоянной массы в течение суток при температуре +100...+105 °С (ГОСТ 26185-84, 2004).

С помощью однофакторного дисперсионного анализа (ANOVA) рассчитывали влияния сезона, температуры воздуха, температуры и солёности воды на содержание САК в водорослях. С помощью коэффициента корреляции Пирсона устанавливали зависимость между содержанием САК и солёностью, температурой воздуха и воды. Для выявления значимых отличий в содержании САК у водоросли в разные сезоны года использовали метод множественного сравнения Тьюки — Крамера. Статистическую обработку данных проводили при уровне значимости $p \leq 0,05$. Обработку данных и вычисления выполняли в программах Microsoft Excel 2010, NCSS 2004 и PAST v3.22.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В месте отбора проб *F. vesiculosus* получены данные по изменению параметров среды (табл. 1). С весны до начала осени солёность воды не превышала 20 ‰, наименьшие значения зафиксированы в мае и июне 2016 г. В зимние месяцы и в октябре она изменялась от 20 до 30 ‰. Полученные данные по динамике солёности прибрежных вод характерны для вод южного колена Кольского залива (Кольский залив, 2009). Наибольшие температуры воды и воздуха зафиксированы с июня по август в районе Абрам-мыса. Минимальные значения температуры воды отмечены с января по март, а воздуха — с ноября по апрель.

Таблица 1. Значения некоторых факторов среды во время сбора проб водорослей

Table 1. Values of some environmental factors during alga sampling

Месяц и год	Солёность воды, ‰	Температура воды, °С	Температура воздуха, °С
Декабрь 2015 г.	19,5	+3,1	-1,2
Январь 2016 г.	30	-1,5	-30
Февраль 2016 г.	25	-0,6	-4,4
Март 2016 г.	18,5	-0,1	-3,8
Апрель 2016 г.	17	+1,3	-1,6
Май 2016 г.	7	+7,6	+15,3
Июнь 2016 г.	7,5	+14,2	+18,9
Июль 2016 г.	12,5	+12,4	+13,8
Август 2016 г.	15	+11,1	+11,7
Сентябрь 2016 г.	17	+9,5	+10,7
Октябрь 2016 г.	25	+4,9	+3,2
Ноябрь 2016 г.	17	+2,4	-1,6
Декабрь 2016 г.	20	+2,3	+0,5

В течение года в талломе *F. vesiculosus* идентифицировано 20 САК (рис. 1, табл. 2). Основная часть пула САК представлена аспарагиновой кислотой (аспартат), глутаминовой кислотой (глутамат), аланином и пролином. Смены доминирующих аминокислот в течение года не происходило. Преобладающей в составе САК оставалась глутаминовая кислота (от 33,9 до 70,6 % суммы САК), поэтому именно она определяла характер изменения суммы САК в течение года. За ней следовали аспарагиновая кислота, аланин и пролин. Концентрации остальных САК в течение года в основном не превышали 2 %. Метионин и гидроксипролин содержались в пуле САК фукуса в наименьшем количестве (не более 0,009 мг·г⁻¹ сухой массы).

Средняя концентрация 12 САК у фукуса значительно изменялась в зависимости от календарного сезона (весна, лето, зима, осень). При этом концентрация валина, глицина, лейцина, изолейцина, серина, тирозина и фенилаланина между сезонами года существенно не отличалась, несмотря на значительные различия в содержании в каждый месяц года (табл. 2 и 3). В весенний и/или летний сезоны концентрация аспартата, гидроксипролина, гистидина, глутамата, метионина и цистина с цистеином была выше, чем в осенний и зимний периоды. У других САК наибольшие средние концентрации за сезон определены не только весной и летом, но и осенью или зимой.

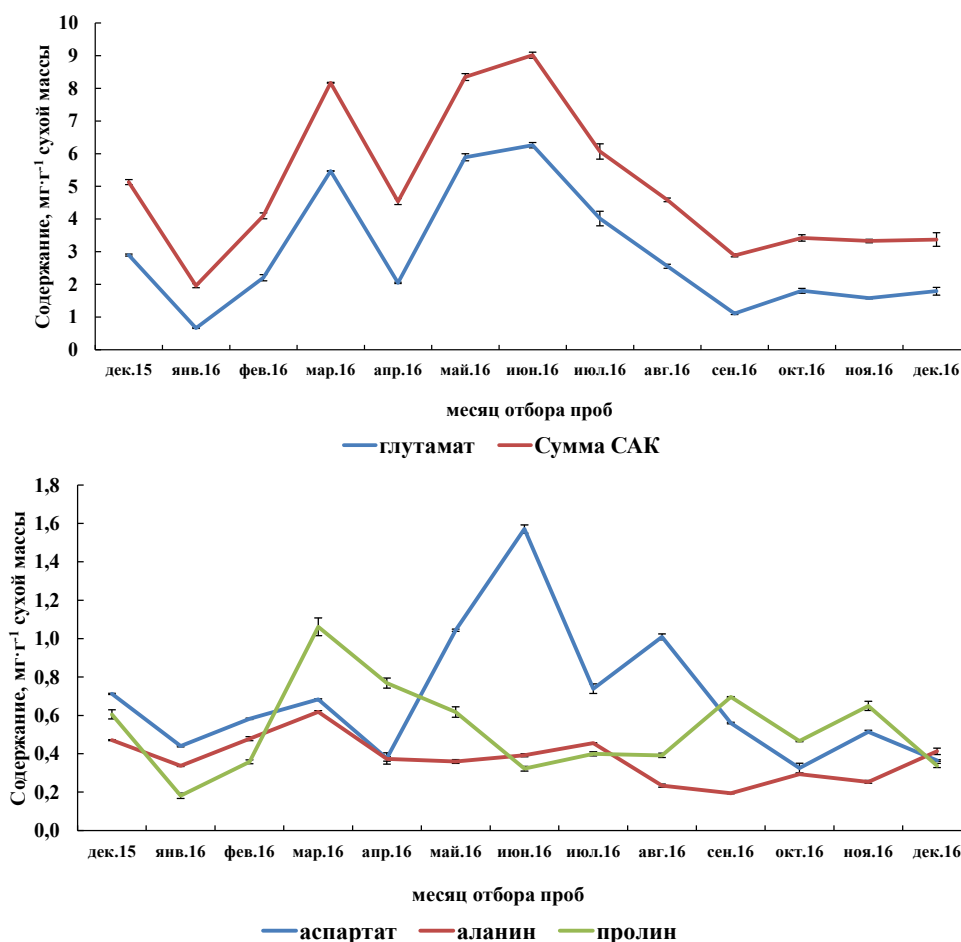


Рис. 1. Динамика концентрации доминирующих свободных аминокислот и их суммы у *Fucus vesiculosus* (среднее значение \pm стандартное отклонение; $n = 4$) в течение года

Fig. 1. Dynamics of concentration of dominant free amino acids and their sum in *Fucus vesiculosus* (mean value \pm standard deviation; $n = 4$) throughout the year

Таблица 2. Концентрация свободных аминокислот в *Fucus vesiculosus* (среднее значение \pm стандартное отклонение; $n = 4$), $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ сухой массы**Table 2.** Concentration of free amino acids in *Fucus vesiculosus* (mean value \pm standard deviation; $n = 4$), $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ dry weight

Аминокислота	2015 г.	2016 г.											
	Декабрь	Январь	Февраль	Март	Апрель	Май	Июнь	Июль	Август	Сентябрь	Октябрь	Ноябрь	Декабрь
Аргинин	0,027 \pm 0,001	0,016 \pm 0,001	0,023 \pm 0,0005	0,037 \pm 0,001	0,013 \pm 0,001	0,040 \pm 0,002	0,049 \pm 0,002	0,027 \pm 0,0003	0,043 \pm 0,004	0,066 \pm 0,001	0,030 \pm 0,001	0,041 \pm 0,002	0,034 \pm 0,002
Валин	0,042 \pm 0,0005	0,020 \pm 0,0001	0,024 \pm 0,0003	0,031 \pm 0,001	0,034 \pm 0,003	0,034 \pm 0,002	0,041 \pm 0,0004	0,030 \pm 0,002	0,026 \pm 0,001	0,022 \pm 0,001	0,032 \pm 0,002	0,024 \pm 0,001	0,025 \pm 0,002
Гидроксипролин	0,002 \pm 0,0002	0,002 \pm 0,0001	0,003 \pm 0,0002	0,005 \pm 0,001	0,007 \pm 0,0001	0,009 \pm 0,0004	0,007 \pm 0,00004	0,002 \pm 0,0001	0,005 \pm 0,0003	0,003 \pm 0,00004	0,003 \pm 0,00004	0,005 \pm 0,00005	0,004 \pm 0,0001
Гистидин	0,028 \pm 0,002	0,033 \pm 0,0004	0,052 \pm 0,002	0,062 \pm 0,001	0,020 \pm 0,001	0,064 \pm 0,002	0,077 \pm 0,001	0,041 \pm 0,002	0,058 \pm 0,002	0,045 \pm 0,002	0,011 \pm 0,001	0,052 \pm 0,002	0,048 \pm 0,006
Глицин	0,048 \pm 0,001	0,017 \pm 0,001	0,023 \pm 0,001	0,020 \pm 0,001	0,041 \pm 0,003	0,027 \pm 0,002	0,033 \pm 0,002	0,033 \pm 0,001	0,024 \pm 0,002	0,021 \pm 0,0002	0,031 \pm 0,003	0,021 \pm 0,001	0,025 \pm 0,001
Изолейцин	0,021 \pm 0,001	0,009 \pm 0,0001	0,008 \pm 0,0001	0,008 \pm 0,0003	0,013 \pm 0,0003	0,010 \pm 0,0005	0,012 \pm 0,0004	0,012 \pm 0,001	0,013 \pm 0,0001	0,009 \pm 0,0002	0,014 \pm 0,001	0,009 \pm 0,0005	0,011 \pm 0,0001
Лейцин	0,019 \pm 0,001	0,008 \pm 0,0002	0,009 \pm 0,0001	0,006 \pm 0,0003	0,022 \pm 0,001	0,008 \pm 0,0001	0,009 \pm 0,0003	0,014 \pm 0,0001	0,014 \pm 0,002	0,006 \pm 0,0003	0,020 \pm 0,001	0,008 \pm 0,0005	0,015 \pm 0,0001
Лизин	0,023 \pm 0,0003	0,015 \pm 0,0001	0,011 \pm 0,0003	0,006 \pm 0,0002	0,007 \pm 0,001	0,012 \pm 0,001	0,014 \pm 0,0003	0,010 \pm 0,001	0,020 \pm 0,001	0,005 \pm 0,00001	0,019 \pm 0,0001	0,008 \pm 0,001	0,011 \pm 0,0001
Метионин	0,002 \pm 0,0002	0,002 \pm 0,0002	0,003 \pm 0,0005	0,001 \pm 0,0002	0,004 \pm 0,00004	0,003 \pm 0,001	0,005 \pm 0,0002	0,003 \pm 0,0001	0,004 \pm 0,00003	0,002 \pm 0,000002	0,003 \pm 0,0002	0,002 \pm 0,00003	0,002 \pm 0,0001
Серин	0,081 \pm 0,0002	0,052 \pm 0,001	0,052 \pm 0,003	0,054 \pm 0,002	0,056 \pm 0,003	0,056 \pm 0,003	0,066 \pm 0,002	0,058 \pm 0,0005	0,048 \pm 0,001	0,048 \pm 0,002	0,056 \pm 0,002	0,059 \pm 0,001	0,057 \pm 0,002
Треонин	0,045 \pm 0,001	0,022 \pm 0,001	0,022 \pm 0,0002	0,021 \pm 0,002	0,049 \pm 0,001	0,025 \pm 0,002	0,039 \pm 0,0003	0,043 \pm 0,002	0,031 \pm 0,001	0,033 \pm 0,0002	0,044 \pm 0,002	0,036 \pm 0,001	0,026 \pm 0,001
Тирозин	0,024 \pm 0,001	0,015 \pm 0,0001	0,017 \pm 0,0001	0,005 \pm 0,0001	0,064 \pm 0,003	0,008 \pm 0,0003	0,009 \pm 0,001	0,022 \pm 0,001	0,017 \pm 0,001	0,007 \pm 0,0001	0,035 \pm 0,0005	0,006 \pm 0,0002	0,018 \pm 0,003
Триптофан	0,017 \pm 0,001	0,014 \pm 0,001	0,014 \pm 0,001	0,013 \pm 0,001	0,004 \pm 0,0003	0,008 \pm 0,0003	0,013 \pm 0,0001	0,009 \pm 0,0001	0,017 \pm 0,0001	0,013 \pm 0,0001	0,014 \pm 0,0001	0,012 \pm 0,0001	0,012 \pm 0,0003
Фенилаланин	0,039 \pm 0,001	0,081 \pm 0,002	0,153 \pm 0,003	0,024 \pm 0,001	0,370 \pm 0,032	0,040 \pm 0,0005	0,020 \pm 0,001	0,101 \pm 0,009	0,036 \pm 0,003	0,016 \pm 0,001	0,149 \pm 0,005	0,015 \pm 0,001	0,124 \pm 0,019
Цистин + цистеин	0,025 \pm 0,002	0,031 \pm 0,002	0,060 \pm 0,004	0,043 \pm 0,004	0,265 \pm 0,015	0,090 \pm 0,004	0,072 \pm 0,001	0,051 \pm 0,005	0,040 \pm 0,002	0,032 \pm 0,001	0,070 \pm 0,005	0,030 \pm 0,004	0,057 \pm 0,010

Таблица 3. Средняя концентрация свободных аминокислот в разные сезоны года и результаты однофакторного дисперсионного анализа влияния сезона года на содержания САК ($n = 44$)**Table 3.** Mean concentration of free amino acids in different seasons and results of ANOVA of the influence of the sampling season on the FAA content ($n = 44$)

Аминокислота	$F_{(3, 40)}$	p	Средняя концентрация, мг·г ⁻¹ сухой массы			
			Зима	Весна	Лето	Осень
Аланин	10,92	≤ 0,0001	0,425*	0,450*	0,361*	0,247
Аргинин	7,69	0,0004	0,025	0,030	0,040*	0,046*
Аспарагиновая кислота	11,40	≤ 0,0001	0,525	0,701	1,106*	0,467
Валин	2,26	0,096	0,028	0,033	0,032	0,026
Гистидин	3,40	0,027	0,040	0,049*	0,059*	0,036
Глицин	0,57	0,639	0,028	0,029	0,030	0,024
Глутаминовая кислота	16,71	≤ 0,0001	1,889	4,468*	4,278*	1,499
Изолейцин	1,24	0,309	0,012	0,010	0,012	0,011
Лейцин	0,20	0,898	0,013	0,012	0,012	0,011
Лизин	4,82	0,006	0,015*	0,008	0,015*	0,011
Метионин	9,30	≤ 0,0001	0,002	0,003	0,004*	0,002
Пролин	23,61	≤ 0,0001	0,371	0,816*	0,371	0,604*
Серин	0,73	0,538	0,060	0,055	0,057	0,054
Треонин	2,95	0,040	0,029	0,032	0,038*	0,038*
Тирозин	0,39	0,764	0,019	0,026	0,016	0,016
Триптофан	6,49	0,001	0,014*	0,008	0,013*	0,013*
Фенилаланин	1,29	0,291	0,099	0,144	0,053	0,060
Цистин + цистеин	5,93	0,002	0,043	0,133*	0,054	0,044
Гидроксипролин	15,60	≤ 0,0001	0,003	0,007*	0,005	0,004
Сумма САК	19,03	≤ 0,0001	3,640	7,015*	6,556*	3,212

Примечание: * — наибольшие значения. Отличия по средней концентрации САК за сезон определяли согласно критерию Тьюки — Крамера ($n = 44$; $DF = 40$; $\alpha = 0,05$).

Note: * denotes the highest values. Differences in the mean FAA concentration for the season were determined according to the Tukey–Kramer multiple comparisons test ($n = 44$; $DF = 40$; $\alpha = 0.05$).

Анализируя годовую динамику концентрации САК у фукуса, можно выделить зимне-весенний, весенне-летний, летне-осенний и осенне-зимний периоды. В зимне-весенний период (с января по март) происходило постепенное увеличение концентрации САК в талломах водорослей (рис. 1). Возрастало содержание всех доминирующих аминокислот: глутамата — в 8,2 раза, аспартата — в 1,6 раза, аланина — в 1,8 раза, пролина — в 5,9 раза. Концентрации аланина и пролина имели максимальные значения за весь период наблюдений.

В весенне-летний период (с апреля по июнь) у фукуса наблюдали значительные изменения концентрации САК. В апреле снизилось содержание доминирующих аминокислот (глутаминовой кислоты, аланина, аспартата, пролина), а также аргинина, гистидина и триптофана. Концентрация фенилаланина, треонина, цистина с цистеином, глицина, тирозина, лейцина, изолейцина и метионина повысилась (рис. 1, табл. 2). В мае и июне происходило накопление САК. Концентрации глутамата и аспартата в исследуемых образцах фукуса в этот период возросли и достигли наибольших значений — $(6,261 \pm 0,083)$ и $(1,571 \pm 0,021)$ мг·г⁻¹ сухой массы соответственно. Концентрации аланина и пролина снижались, к июню значения сравнялись с зимними.

Для летне-осеннего периода (с июля по сентябрь) характерно уменьшение содержания суммы и большинства отдельных САК. Так, по сравнению со значениями в начале лета, концентрация глутамата, аспартата и аланина снизилась в 2–5,6 раза, а содержание пролина, наоборот, увеличилось в 2,2 раза.

В осенне-зимний период (с октября по декабрь) концентрация САК у фукуса была низкой. Суммарное содержание САК в октябре возросло по сравнению с таковым в сентябре, а затем оставалось без изменений — в пределах от $(3,327 \pm 0,056)$ до $(3,421 \pm 0,098)$ мг·г⁻¹ сухой массы — до декабря. В январе сумма САК в талломе фукуса снизилась и достигла наименьших значений — $(1,959 \pm 0,061)$ мг·г⁻¹ сухой массы. Подобным образом изменялось в этот период и содержание глутамата, достигая минимальных значений в течение года — $(0,664 \pm 0,013)$ мг·г⁻¹ сухой массы (рис. 1). Концентрация аланина повышалась к декабрю в 2,1 раза по сравнению со значением в сентябре, а в январе снижалась в 1,2 раза. В декабре и январе происходило постепенное уменьшение содержания как аспарагиновой кислоты, так и пролина.

ОБСУЖДЕНИЕ

У *F. vesiculosus* в течение года выделяют три фазы развития: фазу покоя (осень — зима), фазу роста (весна — начало лета) и фазу накопления запасных веществ (лето) (Кузнецов и Шошина, 2003 ; Ryzhik, 2016). По характеру изменения содержания САК в средней части таллома фукуса, полученной в данной работе, можно выделить четвёртую фазу развития, разделив фазу роста на две — фазу активации роста (зима — весна) и собственно фазу роста (весна — лето). Остальные фазы по времени наступления совпадают с выделенными ранее. Фазы развития у фукуса отличаются по метаболической активности клеток (далее — МАК), интенсивности фотосинтеза, скорости роста, генеративному развитию. Эти изменения направлены на выполнение определённых процессов в разные сезоны: летом и осенью — на размножение и подготовку к зимнему периоду; весной — на рост таллома; зимой — на покой и адаптацию к неблагоприятным условиям среды.

Фаза покоя у *F. vesiculosus* приходится на осенне-зимний период. В это время для фукуса характерны минимальная скорость роста (сентябрь — февраль), формирование, закладка и медленное развитие репродуктивных структур (октябрь — февраль) (Кузнецов и Шошина, 2003 ; Makarov et al., 1995). Осенью МАК постепенно уменьшается, зимой является минимальной, но уже в конце января и начале февраля физиологические процессы активизируются, а интенсивность фотосинтеза повышается (Кузнецов и Шошина, 2003 ; Рыжик, 2007 ; Ryzhik, 2016). Что касается изменения содержания САК с сентября по январь, то для него характерны низкие концентрации глутаминовой кислоты, аспартата и аланина, что связано с низкой интенсивностью метаболизма и фотосинтеза, а также с отсутствием необходимости в САК как структурных элементах. По изменению САК этот период также можно охарактеризовать как фазу покоя.

С января концентрация глутамата, аланина, аспартата и пролина возрастает. В это же время выявлено повышение интенсивности МАК и фотосинтеза у фукуса (Кузнецов и Шошина, 2003 ; Ryzhik, 2016). Увеличение концентрации САК в талломе связано, возможно, с подготовкой к периоду интенсивного роста, ведь они являются необходимым компонентом для построения белков. Запас САК на начало периода роста, вероятно, будет способствовать более интенсивному росту площади таллома водорослей в период низких температур среды. Характер изменения САК с января по март совпадает с подготовкой водорослей к периоду роста и с переходом от фазы покоя к росту. Этот период можно обозначить как **фазу активации роста**.

Фаза роста у *F. vesiculosus* длится с марта по июнь и характеризуется максимальной скоростью роста таллома водоросли, интенсивным развитием рецептакул и максимальными значениями интенсивности фотосинтеза (апрель — май) (Кузнецов и Шошина, 2003 ; Makarov et al., 1995). В этот период происходит существенное увеличение МАК, что свидетельствует об активных ростовых процессах (Ryzhik, 2016). Рост растений связан со значительной потребностью в азоте, который входит в состав аминокислот, а впоследствии и белков, необходимых для построения новых клеток. У фукуса меристематическая ткань располагается в апикальных участках таллома.

Для видов рода *Fucus* показано, что фотоассимиляты, в том числе САК, транспортируются в апикальные участки таллома из средней его части (Diouris, 1989 ; Diouris & Floch, 1984). Скорость оттока фотоассимилятов в зону роста у бурых водорослей зависит от интенсивности роста таллома (Lüning et al., 1973). Выявлено, что период начала интенсивного роста и, как следствие, отток САК из средней части таллома в апикальные участки зависят от температуры среды и могут сдвигаться ближе к лету у водорослей, произрастающих при более низких температурах (Klindukh & Obluchinskaya, 2018). Резкое снижение содержания САК в апреле связано, вероятно, с началом периода интенсивного роста и оттоком накопленных САК из средней части таллома в апикальные участки. Основное участие в перераспределении и транспорте азота по таллому у фукуса, скорее всего, будут принимать глутаминовая и аспарагиновая кислоты, а также пролин и аланин. Известно, что у бурых водорослей в качестве транспортной формы азота по таллому выступают глутамат, аспартат, аланин, серин и глицин (Diouris, 1989 ; Schmitz et al., 1972 ; Schmitz & Srivastava, 1979). В мае и июне содержание глутамата и аспартата значительно возросло после апрельского снижения, несмотря на продолжающийся рост талломов водорослей. Это может свидетельствовать о постепенном снижении скорости роста и уменьшении потребности в аминокислотах, а также может рассматриваться как адаптация к периоду дефицита азота в окружающей среде, который приходится на лето.

Несмотря на то, что водоросли южного колена Кольского залива не испытывают недостатка в азоте в течение года, в конце весны и летом конкуренция за азот сильно возрастает, что приводит к снижению его концентрации в воде (Кольский залив, 1997). Основная часть азота в талломе *F. vesiculosus* Баренцева моря представлена органическими соединениями белковой природы (Барашков и др., 1966). Показано, что водоросли способны накапливать САК при высоких концентрациях неорганических форм азота в воде и использовать их в качестве запасных форм азота в период низких концентраций биогена (Angell et al., 2014 ; Naldi & Wheeler, 1999 ; Park et al., 2013). Это обеспечивает высокие скорости роста и возможность формирования большего количества репродуктивных клеток (спор, гамет).

Фаза накопления запасных веществ у *F. vesiculosus* начинается в июле и продолжается до сентября. У фукуса в этот период завершается вегетационное развитие, происходят выход репродуктивных клеток и перестройка метаболизма и ростовых процессов на подготовку к зиме (Кузнецов и Шошина, 2003 ; Ryzhik, 2016). В августе в динамике МАК отмечен второй пик (Ryzhik, 2016), увеличивается содержание сухого вещества, альгинатов и фукоидана (Obluchinskaya et al., 2002). Содержание САК у фукуса в фазу накопления запасных веществ уменьшается. Среди доминантных аминокислот снижение происходит у глутамата, аспартата и аланина. Концентрация пролина, наоборот, немного повышается. САК в этот период, вероятно, могут расходоваться на процессы роста и созревания репродуктивных клеток. Возможно, что в рассматриваемую фазу развития у фукуса происходит замедление синтеза САК и образования белка, что может быть связано с необходимостью накопления запасных веществ и направленностью метаболизма на синтез углеводов, а не азотсодержащих веществ. Снижение содержания САК также обусловлено использованием в этот период внутренних резервов аминокислот, поскольку в среде концентрация неорганических форм азота снижается (Кольский залив, 1997). Небольшое повышение пролина в фазу накопления запасных веществ может быть связано с перепадами температур и периодическим опреснением за счёт выпадения осадков во время отливов. Известно, что пролин участвует в процессах осморегуляции и способствует повышению устойчивости растений к низким температурам (Munns, 2005 ; Naidu et al., 1991 ; Trovato et al., 2008). В эксперименте с зелёной водорослью *Ulva pertusa* Kjellman, 1897 показано, что значительные температурные колебания стимулируют повышение содержания свободного пролина и замедляют рост растения (Wang Q. et al., 2007).

Сезонная динамика содержания САК у *F. vesiculosus* схожа с таковой у фукусовых водорослей Белого моря, у дальневосточной *Laminaria japonica* Areschoug, 1851, красной водоросли *Gracilaria vermiculophylla* (Ohmi) Papenfuss, 1967 с побережья Франции, антарктической бурой водоросли *Ascoseira mirabilis* Skottsberg, 1907 и зелёной водоросли *Prasiola crispa* (Lightfoot) Kützinger, 1843 (Крупнова, 2002 ; Репина, 2005 ; Gomez & Wiencke, 1998 ; Jackson & Seppelt, 1995 ; Surget et al., 2017). Для перечисленных водорослей также характерно преобладание в пуле САК глутамата, аспартата, аланина, пролина, треонина, глицина и таурина. У шотландской *Palmaria palmata* (Linnaeus) F. Weber & D. Mohr, 1805, водорослей с южного побережья Средиземного моря и бурой водоросли *Sargassum fusiforme* (Harvey) Setchell, 1931 из Японского моря наблюдалась обратная тенденция накопления САК — высокое содержание в осенне-зимний период и низкое в весенне-летний (Khaleafa et al., 1982 ; Mohsen et al., 1975 ; Morgan et al., 1980 ; Nagahisa et al., 1994). Сезонные различия в накоплении и снижении САК связаны как с внешними факторами среды, так и с направленностью метаболических процессов в разные фазы развития водорослей. Аккумуляция САК в осенне-зимний сезон может быть обусловлена прохождением вегетативного или генеративного цикла развития водорослей в этот период, а также участием аминокислот в защите клеточных структур при воздействии отрицательных температур (Jackson & Seppelt, 1995 ; Morgan et al., 1980 ; Nagahisa et al., 1994).

Наступление фаз развития в значительной степени определяется внешними факторами. Низкая температура воды и воздуха, а также облачность, снижающая интенсивность света, задерживают наступление вегетационного периода весной. А задержка начала интенсивной вегетации из-за низких температур воды приводит к смещению сроков выхода репродуктивных клеток летом (Кузнецов и Шошина, 2003).

На изменения в содержании САК в талломе фукуса оказывали влияние не только общая направленность метаболических процессов в определённую фазу развития, но и условия среды. Однофакторный дисперсионный анализ показал наличие влияния солёности морской воды, температур воздуха и воды на содержание САК в талломе фукуса. Коэффициенты корреляции имеют положительную линейную зависимость между температурами воды и воздуха и содержанием аргинина, аспартата, глутамата и метионина, а также отрицательную линейную зависимость между солёностью морской воды и содержанием аргинина, аспартата, гистидина, глутамата и гидроксипролина. Суммарное содержание САК также находится в линейной зависимости от температуры воздуха и солёности воды (табл. 4).

Таблица 4. Значения коэффициента корреляции Пирсона между концентрацией свободных аминокислот и внешними условиями среды ($n = 44$; $p \leq 0,05$)

Table 4. Values of the Pearson correlation coefficient between the concentration of free amino acids and external environmental conditions ($n = 44$; $p \leq 0.05$)

Аминокислота	Температура воды, °С	Температура воздуха, °С	Солёность воды, ‰
Аргинин	0,60	0,62	-0,52
Аспарагиновая кислота	0,66	0,58	-0,71
Гистидин	0,33	0,39	-0,55
Глутаминовая кислота	0,41	0,56	-0,73
Метионин	0,56	0,49	-0,41
Гидроксипролин	0,26	0,46	-0,71
Сумма САК	0,40	0,57	-0,74

Примечание: жирным шрифтом выделены значения, указывающие на среднюю и высокую корреляцию между переменными.

Note: values in bold indicate medium to high correlation between variables.

Для большинства водорослей, произрастающих в Баренцевом море, оптимальной для роста является температура +10...+15 °С (Воскобойников и др., 2015). У фукуса содержание большинства САК и их суммы в основном выше при температурах, благоприятных для роста (табл. 2 и 4, рис. 1). Исключение составляет март, когда при низких температурах содержание САК является высоким. Это связано, вероятно, с накоплением САК в средней части таллома до начала роста и использованием их в качестве структурных веществ в период интенсивного роста. Повышение содержания САК в определённом диапазоне температур свидетельствует о большей интенсивности процессов синтеза данных соединений по сравнению со скоростями их катаболизма. Для разных видов водорослей эти диапазоны отличаются. Так, у зелёной водоросли *Ulva fasciata* Delile, 1813 выявлено наибольшее содержание САК при оптимальной для роста температуре +25 °С (Mohsen et al., 1973). У *U. pertusa* повышение температуры воды, оптимальной для роста, на 10 °С приводило к увеличению содержания САК в 2,2 раза (Kakinuma et al., 2006). У антарктической зелёной водоросли *P. crispa* и североатлантической красной водоросли *Mastocarpus stellatus* (Stackhouse) Guiry, 1984 повышается содержание свободного пролина в холодные периоды года (Harris & Logan, 2018 ; Jackson & Seppelt, 1995). У этих видов количество свободного пролина значительно увеличивалось при понижении температуры среды ниже точки замерзания цитоплазмы в клетках: для *P. crispa* и *M. stellatus* свободный пролин выполняет роль криопротектора и повышает устойчивость к замерзанию. У фукуса при существенном понижении температуры среды произрастания в январе 2016 г. снижалось содержание САК, в том числе свободного пролина (табл. 1, рис. 1). Таким образом, САК напрямую не принимают участия в защите водоросли от воздействия отрицательных температур, но вполне могут быть предшественниками в синтезе криопротекторов в холодный период года.

Наибольшие концентрации пролина и аланина отмечены в марте. Это связано, вероятно, с тем, что данные аминокислоты не только аккумулируются в качестве структурных компонентов для построения белков, но и могут участвовать в защитных реакциях водорослей в ответ на неблагоприятные внешние факторы. Осенью и весной повышение концентрации пролина и аланина может быть обусловлено колебаниями температуры среды и уровня освещения. Низкие температуры при наличии света высокой интенсивности могут способствовать увеличению содержания активных форм кислорода. Пролин и аланин могут выступать в роли антиоксидантов. Известно, что свободный пролин в клетках растений участвует в инактивации активных форм кислорода, образующихся при различных стрессовых воздействиях (Kaul et al., 2008 ; Matsyik et al., 2002 ; Saradhi et al., 1995).

Наличие отрицательной корреляционной связи между концентрациями глутамата, аспартата, аргинина, гистидина, гидроксипролина и солёностью воды свидетельствует о том, что данный фактор оказывает положительное влияние на аккумуляцию этих аминокислот при распреснении. Отсутствие линейной зависимости между концентрациями остальных САК и солёностью воды показывает, что этот фактор не является определяющим для их содержания, его воздействие проявляется лишь как часть комплекса факторов внешней среды. Согласно результатам ранее проведённых работ по исследованию *F. vesiculosus* из природных популяций, содержание свободного пролина, а также других САК зависит от солёности воды в местах произрастания вида. Концентрация свободного пролина увеличивалась в талломах водорослей из распреснённых мест (Klindukh et al., 2011). Понижение солёности воды в весенний период оказывало разное влияние на содержание САК в различных участках таллома (Klindukh & Obluchinskaya, 2018).

Изменение содержания САК в водорослях в ответ на снижение солёности воды во многом зависит от видовых особенностей объекта, а также от продолжительности влияния. Так, у *U. pertusa* и *Pyropia haitanensis* (T. J. Chang & B. F. Zheng) N. Kikuchi & M. Miyata, 2011

воздействие распреснённой морской воды приводило к снижению содержания свободного пролина, а у *Gracilaria corticata* (J. Agardh) J. Agardh, 1852, наоборот, обуславливало увеличение в 2 раза (Kakinuma et al., 2006 ; Kumar et al., 2010 ; Wang W. et al., 2020). Содержание других свободных аминокислот в морских водорослях также изменяется при опреснении. Воздействие воды солёностью 4 ‰ привело к снижению содержания доминирующих САК у *Ectocarpus siliculosus* (Dillwyn) Lyngbye, 1819, но при этом концентрация ароматических аминокислот и аминокислот с разветвлённой боковой цепью увеличилась (Dittami et al., 2011). У *Cladophora vagabunda* (Linnaeus) Hoek, 1963 опреснение среды обитания вызвало повышение содержания глутамата и лизина и снижение концентрации аспартата, треонина, валина, аргинина, глицина и гистидина (Rani, 2007).

F. vesiculosus встречается на побережье Баренцева моря как в местах с океанической солёностью, так и в губах и бухтах с постоянной пониженной солёностью (Малавенда и Воскобойников, 2008). Наиболее благоприятной для произрастания считается вода с солёностью 25,5–34 ‰ и 17 ‰ для водорослей из морских и солоноватоводных популяций соответственно (Воскобойников и др., 2015). Фукус, произрастающий на литорали в районе Абрам-мыса, постоянно подвергается воздействию воды пониженной солёности. Для этих водорослей вода солёностью 15–20 ‰ является благоприятной для произрастания и не оказывает стрессового воздействия на метаболизм.

В период, когда отмечены минимальные значения солёности воды, в талломах фукуса содержание большинства САК и их суммы было наибольшим в течение года. Накопление САК в конце весны и начале лета связано с запасанием азота, необходимого для роста и размножения в летний сезон, когда содержание данного биогенного элемента в среде уменьшается. Сильное опреснение воды, вероятно, может способствовать повышению содержания САК в этот период, снижая интенсивность синтеза белка и, как следствие, влияя на интенсивность роста водоросли, а также способствуя повышению биосинтеза аминокислот. Известно, что пониженная солёность замедляет скорости роста длины и массы таллома фукуса и приводит к увеличению количества отдельных обших аминокислот в составе водоросли (Munda & Garrasi, 1978 ; Nygard & Dring, 2008).

Заключение. Качественный состав свободных аминокислот у *F. vesiculosus* показал стабильность в течение года. Глутаминовая и аспарагиновая кислоты, аланин и пролин доминировали в пуле САК. Изменения концентрации САК имеют чётко выраженную годовую динамику, которая совпадает с основными фазами развития водоросли. Высокие концентрации характерны для большинства САК в весенне-летний период, а более низкие — в осенне-зимний. Динамика САК в разные фазы развития фукуса связана с происходящими в водорослях процессами, такими как рост, метаболическая активность клеток, фотосинтез, генеративное развитие. Для каждой из фаз развития характерна своя динамика содержания САК. На основе анализа содержания САК, а также литературных данных по динамике других физиологических показателей (скорость роста, метаболическая активность клеток) выделены следующие фазы развития фукуса: покой, активация роста, рост, накопление запасных веществ. Анализ влияния факторов среды на содержание САК позволил предположить участие САК в формировании адаптации водорослей к изменению солёности и температуры среды. Возможно, у бурой водоросли в качестве одной из резервных органических форм азота выступают глутаминовая и аспарагиновая кислоты, которые накапливаются в средней части таллома в мае — июне. Вероятно, как транспортные формы органического азота по таллому у фукуса могут выступать глутамат, аспартат, аланин и пролин.

Работа выполнена в рамках государственного задания Мурманского морского биологического института (ММБИ РАН).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ / REFERENCES

1. Барашков Г. К., Вахрашина А. В., Петров Ю. Е. Сезонные изменения химического состава у фукусовых водорослей Баренцева моря Кольского полуострова // *Растительные ресурсы*. 1966. Т. 2, вып. 2. С. 191–200. [Barashkov G. K., Vakhrashina A. V., Petrov Yu. E. Sezonnnye izmeneniya khimicheskogo sostava u fukusovykh vodoroslei Barentseva morya Kol'skogo poluostrova. *Rastitel'nye resursy*, 1966, vol. 2, iss. 2, pp. 191–200. (in Russ.)]
2. Воскобойников Г. М., Макаров М. В., Малавенда С. В., Рыжик И. В. Адаптация и регуляция роста у макрофитов Баренцева моря // *Вестник Кольского научного центра РАН. Естественные и технические науки*. 2015. № 2 (21). С. 40–48. [Voskoboinikov G. M., Makarov M. V., Malavenda S. V., Ryzhik I. V. Adaptation and regulation of growth of macrophytes in the Barents Sea. *Vestnik Kol'skogo nauchnogo tsentra RAN. Estestvennyye i tekhnicheskie nauki*, 2015, no. 2 (21), pp. 40–48. (in Russ.)]
3. ГОСТ 26185-84. *Водоросли морские, травы морские и продукты их переработки. Методы анализа*. Москва : Изд-во стандартов, 2004. 34 с. [GOST 26185-84. *Vodorosli morskije, travy morskije i produkty ikh pererabotki. Metody analiza*. Moscow : Izd-vo standartov, 2004, 34 p. (in Russ.)]
4. *Кольский залив: океанография, биология, экосистемы, загрязнители* / отв. ред. Г. Г. Матишов ; Мурман. мор. биол. ин-т КНЦ РАН. Апатиты : КНЦ РАН, 1997. 265 с. [*The Kola Bay: Oceanography, Biology, Ecosystems, Pollutants* / G. G. Matishov (Ed.) ; Murmansk Mar. Biol. Inst. KSC RAS. Apatity : KNTs RAN, 1997, 265 p. (in Russ.)]
5. *Кольский залив: освоение и рациональное природопользование* / отв. ред. Г. Г. Матишов ; Мурман. мор. биол. ин-т КНЦ РАН. Москва : Наука, 2009. 381 с. [*Kola Bay: Development and Rational Nature Management* / G. G. Matishov (Ed.) ; Murmansk Mar. Biol. Inst. KSC RAS. Moscow : Nauka, 2009, 381 p. (in Russ.)]
6. Крупнова Т. Н. Особенности развития споронной ткани у ламинарии японской под воздействием изменяющихся условий среды // *Известия ТИНРО*. 2002. Т. 130, № 2. С. 474–482. [Krupnova T. N. Osobennosti razvitiya sporonosnoi tkani u laminarii yaponskoi pod vozdeistviem izmenyayushchikhsya uslovii sredy. *Izvestiya TINRO*, 2002, vol. 130, no. 2, pp. 474–482. (in Russ.)]
7. Кузнецов Л. Л., Шошина Е. В. *Фитоценозы Баренцева моря (физиологические и структурные характеристики)*. Апатиты : КНЦ РАН, 2003. 308 с. [Kuznetsov L. L., Schoschina E. V. *Phytocenoses of the Barents Sea (Physiological and Structural Characteristics)*. Apatity : KNTs RAN, 2003, 308 p. (in Russ.)]
8. Малавенда С. В., Воскобойников Г. М. Влияние абиотических факторов на структуру популяции бурой водоросли *Fucus vesiculosus* Восточного Мурман (Баренцево море) // *Биология моря*. 2008. Т. 34, № 1. С. 30–34. [Malavenda S. V., Voskoboinikov G. M. Influence of abiotic factors on the structure of brown alga *Fucus vesiculosus* population in East Murman (Barents Sea). *Biologiya morya*, 2008, vol. 34, no. 1, pp. 30–34. (in Russ.)]
9. *Методы физиолого-биохимического исследования водорослей в гидробиологической практике* / отв. ред. А. В. Топачевский. Киев : Наукова думка, 1975. 248 с. [*Metody fiziologo-biokhimicheskogo issledovaniya vodoroslei v gidrobiologicheskoi praktike* / A. V. Topachevsky (Ed.). Kyiv : Naukova dumka, 1975, 248 p. (in Russ.)]
10. Репина О. И. Фукоиды Белого моря: химический состав и перспективы использования // *Морские прибрежные экосистемы: водоросли, беспозвоночные и продукты их переработки* : материалы II науч.-практ. конф., Архангельск, 4–7 окт. 2005 г. Москва : ВНИРО, 2005. С. 216–219. [Repina O. I. Fukoidy Belogo morya: khimicheskii sostav i perspektivy ispol'zovaniya. In: *Morskije pribrezhnye ekosistemy: Vodorosli, bespozvonochnye i produkty ikh pererabotki* : materialy II nauch.-prakt. konf., Arkhangelsk, 4–7 Okt., 2005. Moscow : VNIRO, 2005, pp. 216–219. (in Russ.)]
11. Руденко А. О., Карцова Л. А., Снарский С. И. Определение важнейших аминокислот в сложных объектах биологического происхождения методом обращённо-фазовой ВЭЖХ с получением фенилтиогидантоинов аминокислот // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2010. Т. 10, вып. 2. С. 223–230. [Rudenko A. O., Kartsova L. A., Snarskiy S. I. Opredelenie vazhneishikh aminokislot v slozhnykh

- ob"ektakh biologicheskogo proiskhozhdeniya metodom obrashchenno-fazovoi VEZhKh s polucheniem feniltiogidantoinov aminokislot. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2010, vol. 10, iss. 2, pp. 223–230. (in Russ.)]
12. Рыжик И. В. Фотосинтетическая активность *Fucus vesiculosus* L. и *Fucus distichus* L. Баренцева моря после полярной ночи // *Материалы XXV конференции молодых учёных ММБИ*. Апатиты : КНЦ РАН, 2007. С. 177–182. [Ryzhik I. V. Fotosinteticheskaya aktivnost' *Fucus vesiculosus* L. i *Fucus distichus* L. Barentseva morya posle polyarnoi nochi. In: *Materialy XXV konferentsii molodykh uchenykh MMBI*. Apatity : KNTs RAN, 2007, pp. 177–182. (in Russ.)]
 13. Angell A. R., Mata L., de Nys R., Paul N. A. Variation in amino acid content and its relationship to nitrogen content and growth rate in *Ulva ohnoi* (Chlorophyta). *Journal of Phycology*, 2014, vol. 50, iss. 1, pp. 216–226. <https://doi.org/10.1111/jpy.12154>
 14. Diouris M. Long-distance transport of ¹⁴C-labelled assimilates in the Fucales: Nature of translocated substances in *Fucus serratus*. *Phycologia*, 1989, vol. 28, iss. 4, pp. 504–511. <https://doi.org/10.2216/i0031-8884-28-4-504.1>
 15. Diouris M., Floc'h J. Y. Long-distance transport of C-labelled assimilates in the Fucales: Directionality, pathway and velocity. *Marine Biology*, 1984, vol. 78, pp. 199–204. <https://doi.org/10.1007/BF00394701>
 16. Dittami S. M., Gravot A., Renault D., Goulitquer S., Eggert A., Bouchereau A., Boyen C., Tonon T. Integrative analysis of metabolite and transcript abundance during the short-term response to saline and oxidative stress in the brown alga *Ectocarpus siliculosus*. *Plant, Cell and Environment*, 2011, vol. 34, iss. 4, pp. 629–642. <https://doi.org/10.1111/j.1365-3040.2010.02268.x>
 17. Galili G., Höfgen R. Metabolic engineering of amino acids and storage proteins in plants. *Metabolic Engineering*, 2002, vol. 4, iss. 1, pp. 3–11. <https://doi.org/10.1006/mben.2001.0203>
 18. Gomez I., Wiencke C. Seasonal changes in C, N and major organic compounds and their significance to morpho-functional processes in the endemic Antarctic brown alga *Ascoseira mirabilis*. *Polar Biology*, 1998, vol. 19, pp. 115–124. <https://doi.org/10.1007/s003000050222>
 19. Harris J. P., Logan B. A. Seasonal acclimatization of thallus proline contents of *Mastocarpus stellatus* and *Chondrus crispus*: Intertidal rhodophytes that differ in freezing tolerance. *Journal of Phycology*, 2018, vol. 54, iss. 3, pp. 419–422. <https://doi.org/10.1111/jpy.12624>
 20. Hildebrandt T. M., Nunes Nesi A., Araujo W. L., Braun H.-P. Amino acid catabolism in plants. *Molecular Plant*, 2015, vol. 8, iss. 11, pp. 1563–1579. <https://doi.org/10.1016/j.molp.2015.09.005>
 21. Jackson A. E., Seppelt R. D. The accumulation of proline in *Prasiola crispa* during winter in Antarctica. *Physiologia Plantarum*, 1995, vol. 94, iss. 1, pp. 25–30. <https://doi.org/10.1111/j.1399-3054.1995.tb00779.x>
 22. Kakinuma M., Coury D. A., Kuno Y., Itoh S., Kozawa Y., Inagaki E., Yoshiura Y., Amano H. Physiological and biochemical responses to thermal and salinity stresses in a sterile mutant of *Ulva pertusa* (Ulvales, Chlorophyta). *Marine Biology*, 2006, vol. 149, pp. 97–106. <https://doi.org/10.1007/s00227-005-0215-y>
 23. Kaul S., Sharma S. S., Mehta I. K. Free radical scavenging potential of L-proline: Evidence from *in vitro* assays. *Amino Acids*, 2008, vol. 34, iss. 2, pp. 315–320. <https://doi.org/10.1007/s00726-006-0407-x>
 24. Khaleafa A. F., Mohsen A. F., Shaalan S. H. Seasonal variations in the growth and amino acid pattern of *Caulerpa prolifera* (Forsk.) Lamouroux. *Hydrobiological Bulletin*, 1982, vol. 16, iss. 2–3, pp. 201–206. <https://doi.org/10.1007/BF02255373>
 25. Klindukh M. P., Obluchinskaya E. D., Matishov G. G. Seasonal changes in the mannitol and proline contents of the brown alga *Fucus vesiculosus* L. on the Murman coast of the Barents Sea. *Doklady Biological Sciences*, 2011, vol. 441, pp. 373–376. <https://doi.org/10.1134/s0012496611060032>
 26. Klindukh M. P., Obluchinskaya E. D. A comparative study of free amino acids of the brown alga *Fucus vesiculosus* Linnaeus, 1753 from the intertidal zone of the Murman shore, Barents Sea. *Russian Journal of Marine Biology*, 2018, vol. 44, iss. 3, pp. 232–239. <https://doi.org/10.1134/S1063074018030069>

27. Kumar M., Kumari P., Gupta V., Reddy C. R. K., Jha B. Biochemical responses of red alga *Gracilaria corticata* (Gracilariales, Rhodophyta) to salinity induced oxidative stress. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2010, vol. 391, iss. 1–2, pp. 27–34. <https://doi.org/10.1016/j.jembe.2010.06.001>
28. Lam H. M., Hsieh M. H., Coruzzi G. Reciprocal regulation of distinct asparagine synthetase genes by light and metabolites in *Arabidopsis thaliana*. *Plant Journal*, 1998, vol. 16, iss. 3, pp. 345–353. <https://doi.org/10.1046/j.1365-313x.1998.00302.x>
29. Lüning K., Schmitz K., Willenbrink J. CO₂ fixation and translocation in benthic marine algae. III. Rates and ecological significance of translocation in *Laminaria hyperborea* and *L. saccharina*. *Marine Biology*, 1973, vol. 23, iss. 4, pp. 275–281. <https://doi.org/10.1007/BF00389334>
30. Maehre H. K., Malde M. K., Eilertsen K. E., Elvevoll E. O. Characterization of protein, lipid and mineral contents in common Norwegian seaweeds and evaluation of their potential as food and feed. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 2014, vol. 94, iss. 15, pp. 3281–3290. <https://doi.org/10.1002/jsfa.6681>
31. Makarov V. N., Schoschina E. V., Lüning K. Diurnal and circadian periodicity of mitosis and growth in marine macroalgae. I. Juvenile sporophytes of Laminariales (Phaeophyta). *European Journal of Phycology*, 1995, vol. 30, iss. 4, pp. 261–270. <https://doi.org/10.1080/09670269500651031>
32. Makarov M. V., Ryzhik I. V., Voskoboinikov G. M., Matishov G. G. The effect of *Fucus vesiculosus* L. location in the depth on its morphophysiological parameters in the Barents Sea. *Doklady Biological Sciences*, 2010, vol. 430, iss. 1, pp. 39–41. <https://doi.org/10.1134/S0012496610010138>
33. Matysik J., Alia, Bhalu B., Mohanty P. Molecular mechanisms of quenching of reactive oxygen species by proline under stress in plants. *Current Science*, 2002, vol. 82, no. 5, pp. 525–532.
34. Mohsen A. F., Nasr A. H., Metwalli A. M. Effect of different light intensities on growth, reproduction, amino acid synthesis, fat and sugar contents in *Ulva fasciata* Delile. *Hydrobiologia*, 1973, vol. 43, iss. 1–2, pp. 125–135. <https://doi.org/10.1007/BF00014261>
35. Mohsen A. F., Kharboush A. M., Khaleafa A. F., Metwalli A., Azab Y. Amino acid pattern and seasonal variation in some marine algae from Alexandria. *Botanica Marina*, 1975, vol. 18, iss. 3, pp. 167–178. <https://doi.org/10.1515/botm.1975.18.3.167>
36. Morgan K. C., Wright J. L. C., Simpson F. J. Review of chemical constituents of the red alga *Palmaria palmata* (dulce). *Economic Botany*, 1980, vol. 34, iss. 1, pp. 27–50. <https://doi.org/10.1007/BF02859553>
37. Mouritsen O. G., Duelund L., Petersen M. A., Hartmann A. L., Frøst M. B. Umami taste, free amino acid composition, and volatile compounds of brown seaweeds. *Journal of Applied Phycology*, 2019, vol. 31, iss. 2, pp. 1213–1232. <https://doi.org/10.1007/s10811-018-1632-x>
38. Munda I. M., Garrasi C. Salinity-induced changes of nitrogenous constituents in *Fucus vesiculosus* (Phaeophyceae). *Aquatic Botany*, 1978, vol. 4, pp. 347–351. [https://doi.org/10.1016/0304-3770\(78\)90031-1](https://doi.org/10.1016/0304-3770(78)90031-1)
39. Munns R. Genes and salt tolerance: Bringing them together. *New Phytologist*, 2005, vol. 167, iss. 3, pp. 645–663. <https://doi.org/10.1111/j.1469-8137.2005.01487.x>
40. Naidu B. P., Paleg L. G., Aspinall D., Jennings A. C., Jones G. P. Amino acid and glycine betaine accumulation in cold-stressed wheat seedlings. *Phytochemistry*, 1991, vol. 30, iss. 2, pp. 407–409. [https://doi.org/10.1016/0031-9422\(91\)83693-F](https://doi.org/10.1016/0031-9422(91)83693-F)
41. Nagahisa E., Kanno N., Sato M., Sato Y. Variations in D-aspartate content with season and part of *Hizikia fusiformis*. *Fisheries Science*, 1994, vol. 60, iss. 6, pp. 777–779. <https://doi.org/10.2331/fishsci.60.777>
42. Naldi M., Wheeler P. A. Changes in nitrogen pools in *Ulva fenestrata* (Chlorophyta) and *Gracilaria pacifica* (Rhodophyta) under nitrate and ammonium enrichment. *Journal of Phycology*, 1999, vol. 35, iss. 1, pp. 70–77. <https://doi.org/10.1046/j.1529-8817.1999.3510070.x>
43. Nygard C. A., Dring M. J. Influence of salinity, temperature, dissolved inorganic carbon and nutrient concentration on the photosynthesis and growth of *Fucus vesiculosus* from the Baltic and Irish seas. *European Journal of Phycology*, 2008, vol. 43, iss. 3, pp. 253–262. <https://doi.org/10.1080/09670260802172627>

44. Obluchinskaya E. D., Voskoboinikov G. M., Galynkin V. A. Contents of alginic acid and fucoidan in *Fucus* algae of the Barents Sea. *Applied Biochemistry and Microbiology*, 2002, vol. 38, pp. 186–188. <https://doi.org/10.1023/A:1014374903448>
45. Oliveira I. C., Coruzzi G. Carbon and amino acids reciprocally modulate the expression of glutamine synthetase in *Arabidopsis*. *Plant Physiology*, 1999, vol. 221, iss. 1, pp. 301–309. <https://doi.org/10.1104/pp.121.1.301>
46. Park C. S., Park K. Y., Hwang E. K., Kakinuma M. Effects of deep seawater medium on growth and amino acid profile of a sterile *Ulva pertusa* Kjellman (Ulveae, Chlorophyta). *Journal of Applied Phycology*, 2013, vol. 25, iss. 3, pp. 781–786. <https://doi.org/10.1007/s10811-013-9985-7>
47. Parthasarathy A., Cross P. J., Dobson R. C., Adams L. E., Savka M. A., Hudson A. O. A three-ring circus: Metabolism of the three proteogenic aromatic amino acids and their role in the health of plants and animals. *Frontiers in Molecular Biosciences*, 2018, vol. 5, art. no. 29 (30 p.). <https://doi.org/10.3389/fmolb.2018.00029>
48. Peinado I., Giron J., Koutsidis G., Ames J. M. Chemical composition, antioxidant activity and sensory evaluation of five different species of brown edible seaweeds. *Food Research International*, 2014, vol. 66, pp. 36–44. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2014.08.035>
49. Rani G. Changes in protein profile and amino acids in *Cladophora vagabunda* (Chlorophyceae) in response to salinity stress. *Journal of Applied Phycology*, 2007, vol. 19, pp. 803–807. <https://doi.org/10.1007/s10811-007-9211-6>
50. Rhodes D., Hanson A. D. Quaternary ammonium and tertiary sulfonium compounds in higher plants. *Annual Review of Plant Physiology and Plant Molecular Biology*, 1993, vol. 44, pp. 357–384. <https://doi.org/10.1146/annurev.pp.44.060193.002041>
51. Ryzhik I. V. Seasonal variations in the metabolic activity of cells of *Fucus vesiculosus* Linnaeus, 1753 (Phaeophyta: Fucales) from the Barents Sea. *Russian Journal of Marine Biology*, 2016, vol. 42, pp. 433–436. <https://doi.org/10.1134/S1063074016050102>
52. Ryzhik I. V., Kosobryukhov A. A., Markovskaya E. F., Makarov M. V. Photosynthetic capacity of *Fucus vesiculosus* Linnaeus, 1753 (Phaeophyta: Fucales) in the Barents Sea during the tidal cycle. *Biology Bulletin*, 2021, vol. 48, pp. 48–56. <https://doi.org/10.1134/S1062359020060114>
53. Saradhi P. P., AliaArora S., Prasad K. V. S. K. Proline accumulates in plants exposed to UV radiation and protects them against UV-induced peroxidation. *Biochemical and Biophysical Research Communications*, 1995, vol. 209, iss. 1, pp. 1–5. <https://doi.org/10.1006/bbrc.1995.1461>
54. Schmitz K., Lüning K., Willenbrink J. CO₂-Fixierung und Stofftransport in benthischen marinen Algen. II. Zum Ferntransport ¹⁴C-markierter assimilate bei *Laminaria hyperborea* und *Laminaria saccharina*. *Zeitschrift für Pflanzenphysiologie*, 1972, vol. 67, iss. 5, pp. 418–429. [https://doi.org/10.1016/S0044-328X\(72\)80042-4](https://doi.org/10.1016/S0044-328X(72)80042-4)
55. Schmitz K., Srivastava L. M. Long distance transport in *Macrocystis integrifolia*. I. Translocation of ¹⁴C-labelled assimilates. *Plant Physiology*, 1979, vol. 63, iss. 6, pp. 995–1022. <https://doi.org/10.1104/pp.63.6.995>
56. Stewart G. R., Larher F. Accumulation of amino acids and related compounds in relation to environmental stress. In: *The Biochemistry of Plants: A Comprehensive Treatise*. Vol. 5. *Amino Acids and Derivatives* / B. J. Mifflin (Ed.). New York ; London : Academic Press, 1980, pp. 609–635. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-675405-6.50023-1>
57. Surget G., Le Lann K., Delebecq G., Kervarec N., Donval A., Poullaouec M.-A., Bihanic I., Poupart N., Stiger-Pouvreau V. Seasonal phenology and metabolomics of the introduced red macroalga *Gracilaria vermiculophylla*, monitored in the Bay of Brest (France). *Journal of Applied Phycology*, 2017, vol. 29, pp. 2651–2666. <https://doi.org/10.1007/s10811-017-1060-3>
58. Tropin I. V., Radzinskaya N. V., Voskoboinikov G. M. The influence of salinity on the rate of dark respiration and structure of the cells of brown algae thalli from the Barents Sea littoral. *Biology Bulletin*, 2003, vol. 30, no. 1, pp. 40–47. <https://doi.org/10.1023/A:1022063426675>
59. Trovato M., Mattioli R., Costantino P. Multiple roles of proline in plant stress tolerance and development. *Rendiconti Lincei*, 2008, vol. 19, pp. 325–346. <https://doi.org/10.1007/s12210-008-0022-8>

60. Wang Q., Dong S., Tian X., Wang F. Effects of circadian rhythms of fluctuating temperature on growth and biochemical composition of *Ulva pertusa*. *Hydrobiologia*, 2007, vol. 586, pp. 313–319. <https://doi.org/10.1007/s10750-007-0700-z>
61. Wang W., Chen T., Xu Y., Xu K., Ji D., Chen C., Xie C. Investigating the mechanisms underlying the hyposaline tolerance of intertidal seaweed, *Pyropia haitanensis*. *Algal Research*, 2020, vol. 47, art. no. 101886 (12 p.). <https://doi.org/10.1016/j.algal.2020.101886>
62. Zrenner R., Stitt M., Sonnewald U., Boldt R. Pyrimidine and purine biosynthesis and degradation in plants. *Annual Review of Plant Biology*, 2006, vol. 57, pp. 805–836. <https://doi.org/10.1146/annurev.arplant.57.032905.105421>

**DYNAMICS OF FREE AMINO ACIDS
IN THE BROWN ALGA *FUCUS VESICULOSUS* LINNAEUS, 1753
FROM THE BARENTS SEA THROUGHOUT THE YEAR**

M. P. Klindukh

Murmansk Marine Biological Institute of the Russian Academy of Sciences, Murmansk, Russian Federation
E-mail: klindukh.maria@yandex.ru

Free amino acids (FAA) are a significant biochemical component of any cell. Their composition and content depend on physiological state, abiotic environmental factors, and a developmental phase of the organism. Their functions in plants are very diverse; those include participation in both the synthesis of proteins and other compounds and the adaptation to adverse environmental conditions. Information on the FAA dynamics is of key importance for understanding their role in formation of algae resistance to varying environmental factors. The aim of this study is to determine the FAA content in the brown alga *Fucus vesiculosus* and its seasonal changes, as well as to reveal the dependence on environmental factors and the alga developmental phase. The alga for research was sampled in the Kola Bay littoral (the Barents Sea) during low tide once a month from December 2015 to December 2016. The middle part of the thallus was used for the study. The FAA qualitative and quantitative composition was determined by high-performance liquid chromatography. The FAA qualitative composition did not change throughout the year; in the FAA pool, glutamic and aspartic acids, alanine, and proline prevailed. The FAA content varied throughout the year; the maximum amount was recorded in spring–summer. The FAA content depended on external environmental factors. The correlations were determined between the content of individual FAA and air temperature, water temperature, and salinity. The FAA dynamics in different developmental phases of *F. vesiculosus* was associated with processes occurring in the alga; it is affected by growth rate, cell metabolic activity, photosynthesis rate, and generative development. Each phase was characterized by its own dynamics of the FAA content. Based on the dynamics of the FAA concentration in *F. vesiculosus*, correspondences were found with the developmental phases – dormancy, growth activation, growth, and storage. Free glutamate and aspartate may act as one of the reserve sources of organic nitrogen in this alga. Apparently, the transport of organic forms of nitrogen in *F. vesiculosus* thallus is carried out by glutamate, aspartate, alanine, and proline.

Keywords: *Fucus vesiculosus*, free amino acids, seasonal changes, developmental phases, temperature, salinity, Barents Sea