

УДК 574.522 + 574.24:546.23

О. И. Боднар, Г. Б. Винярская, Г. В. Станиславчук,
В. В. Грубинко

ОСОБЕННОСТИ НАКОПЛЕНИЯ СЕЛЕНА И ЕГО БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ У ВОДОРΟΣЛЕЙ (ОБЗОР)

Проанализированы данные о накоплении соединений селена и его влиянии на жизнедеятельность морских и пресноводных водорослей.

Ключевые слова: водоросли, селен, биологическая роль, селеносодержащие соединения, накопление, токсичность, регуляция.

Селен является жизненно необходимым (эссенциальным) микроэлементом для всех гидробионтов — микроорганизмов, водорослей, высших водных растений и животных, поскольку непосредственно участвует во многих внутриклеточных процессах, обеспечивающих жизнеспособность и функции клеток. Основным механизмом биологического действия соединений селена является его участие в антиоксидантных процессах [1, 2, 10, 16, 19, 47]. Его соединения принимают также участие в регуляции и активации биосинтеза полиненасыщенных жирных кислот, пигментов и каротиноидов [15, 28, 39].

Известно, что селен присутствует в природных водоемах в нескольких химических формах с различной степенью окисления: селенаты Se (+VI), селениты Se (+IV), элементарный селен в коллоидной форме Se (0) и неорганические селениды Se (-II), а также его органические соединения [9]. В природных водах доля Se (+IV) — наиболее востребованной микроводорослями формы — составляет не более 10% его общего содержания [4, 9, 31, 37, 46]. Соотношение разных форм селена в различных районах (открытых океанических водах, прибрежных зонах, пресноводных водоемах) существенно различается, что обусловлено конкретным сочетанием биологических, гидрологических и гидрохимических факторов [9, 11]. Его содержание в морской воде, как правило, составляет около 0,45 мкг/дм³, а в пресных проточных водах — 0,2 мкг/дм³. Природный фон селена формируется в результате геохимических и геофизических процессов: выветривания горных пород, эрозии почв, поднятия глубинных водных масс и др. [2, 37, 46].

Поглощение соединений селена водорослями из воды в норме осуществляется в пределах обеспечения биологических потребностей клеток в этом микроэлементе. В клетках растений он активно связывается органическими

© О. И. Боднар, Г. Б. Винярская, Г. В. Станиславчук, В. В. Грубинко, 2014

веществами — аминокислотами, полипептидами, белками, ферментами, нуклеиновыми кислотами, полисахаридами, а селенцистеин и селенметионин входят в состав белков хлоропластов [1, 10]. Селен необходим также для синтеза связанной с селенцистеином тРНК. Его метаболизм осуществляется путем замены серы в серусодержащих соединениях [2, 13, 28, 37]. Таким путем как высшие, так и низшие растения образуют из неорганических соединений селена его органические формы, прежде всего исходные — селенометионин и селеноцистеин [28, 42, 47].

Вместе с тем, соединения селена при повышенной концентрации в воде оказывают и значительное токсическое действие, что приводит к нарушению метаболизма, угнетению роста и размножения клеток, а иногда и к гибели гидробионтов [5, 37, 41]. Например, селен в больших количествах подавляет фотосинтез, уменьшая содержание хлорофиллов [2, 7, 33, 51], а также взаимодействует с сульфгидрильными группами белков, ингибируя активность ферментов, например сукцинатдегидрогеназы [35], соответственно блокируя энергетические процессы в клетке [44].

В целом, биологическое действие соединений селена определяется его химической формой, концентрацией в воде, способностью проникать в клетки и накапливаться в них, а также метаболической активностью по отношению к определенным компонентам клеток и ферментам и реакцией обмена веществ в клетке на его присутствие (образование специфических соединений, связывающих, детоксицирующих и регулирующих его обмен). Функционирование такой системы поддержания гомеостаза соединений селена у водорослей подтверждается результатами ряда исследований.

Особенности поглощения соединений селена водорослями. Известно, что морские и пресноводные микроводоросли активно ассимилируют из воды растворенные неорганические соединения селена (главным образом, селениты и селенаты) и аккумулируют элемент в клетках, включая его в состав свободных аминокислот, белков, полисахаридов, каротиноидов и липидов [12, 20]. Благодаря положению в трофической цепи именно водоросли обеспечивают биологическую активность селена в ее последующих звеньях и в экосистемах в целом [11, 12, 20, 48, 57].

Установлено, что активность поглощения селена клетками водорослей значительно варьирует в зависимости от их морфологических и физиологических особенностей, концентрации и степени окисления элемента (молекулярной формы), наличия в среде сульфатов, температуры, pH и других факторов среды [3, 5, 38, 43, 45, 46]. Коэффициент ассимиляции (отношение содержания селена в биомассе водорослей к его содержанию в воде) у некоторых видов достигает 1000 и даже 10 000, что существенно превышает этот показатель у макрофитов и животных [11, 39, 55]. В экспериментальных работах с использованием радиоактивного изотопа ^{75}Se установлено, что микроводоросли не просто адсорбируют селен на поверхности, но и достаточно быстро инкорпорируют его в молекулярные структуры клетки [48]. Например, зеленые водоросли *Ankistrodesmus* sp., *Chlorella vulgaris* и *Selenastrum* sp. метилируют селенат- и селенит-ионы в органический триметилселено-

вый ион — менее токсичную форму, которая в дальнейшем экскретируется из клеток [32, 39].

Как правило, при низкой концентрации селена, близкой к естественной, селениты ассимилируются значительно быстрее, чем селенаты [43]. Например, через 30 мин после добавления в среду селенита и селената, меченных по ^{75}Se , в концентрации 10^{-10} М в клетках морской динофитовой водоросли *Cachonina niei* было обнаружено 12,5% селенита и только 2,4% селената. В течение последующих 24 ч количество инкорпорированных селенитов возросло до 66,1%, а содержание селената практически не изменилось и составило 2,9% внесенной дозы [43].

В экспериментах было показано, что селен активно аккумулируется как бактерио-, так и фитопланктоном [39]. Авторы считают, что скорость ассимиляции элемента зависит от физиологической активности клеток, однако допускают, что определенное влияние может оказывать и увеличение относительной площади поверхности адсорбции при увеличении количества клеток. Скорость включения метки в обоих случаях повышалась пропорционально концентрации солей селена в среде и в течение первых 12 ч возрастала практически линейно. На 10-й день эксперимента скорость ассимиляции фитопланктоном была примерно в два раза ниже, чем в первые сутки, а бактериопланктоном — оставалась без изменений [39].

Установлена также высокая аккумулирующая способность по отношению к селену у *Laminaria japonica*, *Phaeodactylum tricornutum* и *Dunaliella salina* [11]. Концентрация этого микроэлемента достигала у ламинарии 54,7 мкг/г сухой массы ($K_n = 5,4 \cdot 10^5$), а у микроводорослей была в пределах 0,2—1,0 мкг/г сухой массы, при этом K_n составлял у *P. tricornutum* $4,4 \cdot 10^7$, а у *D. salina* — $6,6 \cdot 10^6$. Накопление селена этими водорослями достигало насыщения при его максимальной концентрации в среде ($0,5 \text{ мг/дм}^3 \text{ Se}^{4+}$), при этом кривые поглощения характеризовали процесс активного транспорта. Следует отметить, что содержание селена в опытном образце ламинарии отвечало суточной потребности человека в этом микроэлементе [11].

На примере морских микроводорослей было показано, что в одинаковых условиях уровень использования Se^{4+} смешанными культурами был выше, чем отдельными монокультурами [53]. Это является еще одним подтверждением избирательности водорослей по отношению к его различным формам. При этом скорость ассимиляции селенитов, как и в эксперименте с пресноводными водорослями, была максимальной в первые два дня, а затем снижалась. К концу эксперимента 60,6% внесенного в среду селена оказалось аккумулированным в клетках водорослей. На логарифмической стадии роста морские водоросли способны экскретировать в среду его растворимые органические соединения [53]. Часть поглощенного микроэлемента выделяется водорослями в виде метилированных и свободных гидроселенидов, а также в составе свободных селеносодержащих аминокислот. Предполагают, что эти процессы лежат в основе детоксикации селена при его избыточном поглощении [32, 43].

Как уже отмечалось, интенсивность поглощения водорослями различных молекулярных форм селена в значительной мере определяется физико-химическими параметрам среды, прежде всего концентрацией кислород-содержащих анионов и катионов, рН, температурой и др. [11, 13, 38, 48]. Установлено, что поглощение его избыточного количества значительно уменьшается при увеличении концентрации сульфат-ионов. Наоборот, токсический эффект селена усиливается при снижении содержания сульфатов [39, 48, 49, 54]. Указанные закономерности продемонстрированы на примере как морских, так и пресноводных водорослей: *Chlorella* sp., *Dunaliella primolecta*, *Platymonas subcordiformis*, *Platymonas* sp., *Porphyridium cruentum*, *Tetraselmis chuii* [48] и *Selenastrum capricornutum* [49]. Считается, что в основе антагонизма лежит конкурентное торможение селеном синтеза цистеина и метионина (поэтому внесение последних в среду снижает токсичность селена), а также конкуренция близких по свойствам ионов за общий транспортный путь в клетку [48, 49]. Сульфат-ион и метионин устраняли подавление роста *Chlorella vulgaris* и *Spirulina platensis* селенатом как при совместном действии, так и отдельно [13, 48]. Количество аккумулированного селена в большей степени зависело от молярного соотношения серы и селена, чем от концентрации последнего. В клетках *S. platensis* скорость синтеза также линейно зависела от соотношения концентрации селена и серы в среде [3].

При дефиците серы значительно снижалась устойчивость *Scenedesmus quadricauda* к токсическому воздействию селена при его содержания в среде 10 и 200 мг/дм³ [42]. Дополнительное внесение ≈ 400 мМ SO₄²⁻ частично компенсировало негативное влияние, так как прирост биомассы водоросли увеличивался почти в два раза. В то же время, авторы наблюдали стрессовую реакцию *S. quadricauda* на цитотоксичность селена, заключавшуюся в повышении активности тиоредоксин-редуктазы в два — четыре раза, которая имела временную и концентрационную зависимость [42]. Дополнительное внесение сульфита натрия в концентрации 550 и 1100 мг/дм³ в питательную среду снижало токсическое влияние высоких доз селенита (500 мг/дм³) на ростовые процессы культуры цианобактерии соответственно на 28 и 50% [54].

Установлено, что от 15 до 31% селена, ассимилированного водорослями, оказывается в белках и до 40% — в свободных аминокислотах [20, 43, 55]. При этом селен замещает серу (преимущественно в метионине и цистеине) с образованием соответствующих селенаминокислот, которые благодаря близости физико-химических свойств серы и селена участвуют в клеточном метаболизме совместно с S-аналогами [4, 42]. Считается, что Se-аналоги могут быть и более активными, поскольку ионизирующий потенциал и энергия связи Se—Н ниже, чем S—Н связи [2, 13, 20], что облегчает участие этих соединений в окислительно-восстановительных процессах.

Были получены непосредственные доказательства участия селена в элиминации гидроксирадикалов (*НО) в клетках *Spirulina maxima* при воздействии Se⁴⁺ в концентрации более 20 мг/дм³ [56]. При превышении этого значения отмечалась активация пероксидного окисления липидов, сопровождавшаяся интенсификацией образования малонового диальдегида, уменьшением содержания общих липидов, каротиноидов, полиненасыщенных

жирных кислот и повышением количества насыщенных жирных кислот. Следует отметить, что низкая концентрация селена (до 20,0 мг/дм³ Se⁴⁺) стимулировала у водоросли образование хлорофиллов, в частности хлорофилла *a*, тогда как высокая — существенно ингибировала его биосинтез [56].

Среди физико-химических факторов, влияющих на интенсивность поглощения селена микроводорослями, указывают также и pH среды. В естественных условиях в водоемах с pH > 8 его соединения оказались более опасными для жизнедеятельности водорослей, чем в водоемах с pH < 5 [27]. Вместе с тем, ассимиляция селенитов *Chlamidomonas reinhardtii* (Chlorophyta) существенно снижалась при увеличении pH от 5 до 9, тогда как селенаты поглощались практически независимо от этого показателя [38].

Одним из факторов, определяющих значительную устойчивость *S. platensis* и других видов спирулины к селену и способность накапливать элемент в количествах, не свойственных другим водорослям, может быть высокое содержание белков в их клетках, которое достигает 60% сухого вещества [21]. Не менее важным моментом в механизме накопления является физическая адсорбция селенитов полисахаридами (пептидогликанами), входящими в состав клеточной оболочки спирулины [5], в частности *S. subsalsa* [55].

Водорастворимые органические соединения селена менее токсичны для *Chrysochromulina breviturrita*, чем селенаты [45]. Различные молекулярные формы — диметилселенид и селенит натрия в концентрации 50 мкг/дм³ в равной степени стимулировали рост водорослевых клеток, тогда как селенометионин способствовал увеличению биомассы *C. breviturrita* на 25% по сравнению с приростом, полученным в присутствии селенита [45].

Известно, что Se⁰ обладает низкой растворимостью и, соответственно, выпадает в осадок, поэтому он является менее токсичным [6, 54]. При высокой интенсивности восстановительного процесса действие селенита в концентрации более 500 мг/дм³ сопровождалось постепенным окрашиванием среды выращивания *Spirulina platensis* в красный цвет (красную окраску имеет неорганический селен) [25, 40, 54].

Таким образом, полученные данные характеризуют накопление селена как активный процесс захвата его соединений клетками водорослей, который зависит от химической формы и регулируется физико-химическими факторами и активностью молекулярных преобразований элемента в клетке. Вместе с тем, малоизученным остается механизм мембранного транспорта селеносодержащих соединений в клетки водорослей (для Se (+IV) он может быть аналогичным поглощению сульфат-иона).

Селен в биохимическом составе водорослей. Как уже отмечалось, у микроводорослей аккумуляция селена регулируется его включением в состав высокомолекулярных соединений (белков, полисахаридов, липидов) [22, 25]. Так, в клетках *Dunaliella* sp. через 14 дней после введения в среду меченного по ⁷⁵Se селенита в концентрации 10⁻¹⁰—10⁻⁷ М его отношение в белках и

аминокислотах находилось в обратной зависимости от начальной концентрации. При воздействии минимальной дозы селен накапливался в аминокислотах в полтора раза быстрее, чем в белках, а максимальной — более 55% всей метки было обнаружено в белковой фракции и только 23% — во фракции свободных аминокислот [20]. Вероятно, имеют место два независимых метаболических процесса, касающихся ассимиляции клетками селена с разной степенью окисления [19, 20].

Распределение селена среди внутриклеточных высокомолекулярных соединений было разным у различных видов водорослей: в клетках *Spirulina platensis*, *Dunaliella salina* и *Dunaliella bardawill* большая часть селена связывалась с белками, а у *Phaeodactylum tricorutum* — с липидами, что, по-видимому, связано с физиологическими особенностями водорослей [44].

Хроматографический анализ селенсодержащих липидов, выделенных из *Dunaliella primolecta* и *Porphyridium cruentum*, выращенных в присутствии высокой (сублетальной) концентрации Se^{4+} , показал, что селен присутствует во всех липидных фракциях, за исключением насыщенных жирных кислот. Механизм включения элемента в различные классы липидов в настоящее время не установлен. Авторы считают, что селен не связан с липидами ковалентно и, возможно, селенсодержащие липиды являются метаболически неактивными [23].

Воздействие соединений селена как антиоксидантов установлено во многих исследованиях [1, 2, 4, 10, 56]. Он стимулирует превращение метионина в цистеин и синтез глутатиона, что способствует общему увеличению антиоксидантного потенциала клеток и детоксикации липопероксидов [10, 34, 52]. Вероятно, стимулирующий эффект селенита проявился в активацию Se-зависимых антиоксидантных ферментов у *Spirulina platensis*, которые лучше удаляли и обезвреживали свободные радикалы, что, в свою очередь, приводило к снижению скорости старения клеток водорослей [54]. Обнаружено, что этот микроэлемент в малых и средних дозах осуществляет эффективную антиоксидантную защиту митохондрий, в том числе на фоне дефицита глутатиона [52].

Известно также, что селен входит в состав тиоредоксин-редуктазы, обуславливая высокую активность фермента. Ее снижение может быть причиной повышения чувствительности клеток к окислительному стрессу [28, 34]. В то же время, избыток глутатиона, как и других антиоксидантов (витаминов E, C, A, убихинона), частично ослабляет дефицит селена [1, 47, 52].

Данные о накоплении и включении селена в метаболиты водорослей представлены в таблице.

Заключение

Таким образом, в монокультурах различных видов водорослей границы между необходимым количеством селена и его токсичностью являются достаточно широкими, видоспецифичными и нелинейными. Однако существует принципиальное сходство некоторых процессов накопления, связывания и метаболизма селе-

Эффекты воздействия селена на макрофиты в зависимости от формы и концентрации исследуемого элемента

Водоросли	Эффекты воздействия селена	Литературные источники
Нaптоphyta		
<i>Emiliana huxleyi</i>		
10 нМ Na ₂ SeO ₃	Селен поглощается с помощью АТФ-зависимой системы, превращаясь в селенопротеины — EhSEP1-6. Клетки включают ≈ 70% ⁷⁵ Se в низкомолекулярные соединения и ≈ 17% — в белковую фракцию	[16]
<i>Cricosphaera elongata</i>		
0,1 и 1,0 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃ и Na ₂ SeO ₄	Большая часть селена связывается с белками, которые, вероятно, представляют собой одну из форм его хранения или детоксикации	[18]
<i>Pavlova lutheri</i>		
10 ⁻⁵ —10 ⁻² М Na ₂ SeO ₄	Активация роста и прироста биомассы; максимальное содержание полностью ингибирует активность клеток	[50]
<i>Chrysochromulina breviturrita</i>		
50 мкг/дм ³ Na ₂ SeO ₃ и (CH ₃) ₂ Se	Стимуляция роста клеток; селенометионин способствует увеличению биомассы на 25% по сравнению с приростом в присутствии селенита	[45]
Dinophyta		
<i>Amphydinium carterae</i>		
10 ⁻⁵ —10 ⁻² М Na ₂ SeO ₃ и Na ₂ SeO ₄	Минимальная концентрация соединений селена активирует рост, максимальная — полностью ингибирует активность клеток	[50]
<i>Cachonina niei</i>		
10 ⁻¹⁰ М (≈ 0,008 мкг/дм ³) Na ₂ SeO ₃ и Na ₂ SeO ₄	Количество аккумулированного селена положительно коррелирует с его концентрацией в среде	[43]
10 ⁻⁵ М (≈ 0,8 мг/дм ³) Na ₂ SeO ₃ и Na ₂ SeO ₄	В течение первых 24 ч происходит быстрое поглощение селена, на 14-е сутки содержание селенита в биомассе водорослей снижается на 35%, а селената — на 50% по сравнению с начальным значением. Селенит ассоциируется с белками и аминокисло-	

Продолжение табл.

Водоросли	Эффекты воздействия селена	Литературные источники
<p>тами примерно в равных пропорциях, $\approx 4\%$ селена — в липидной фракции. Через сутки 41% ассимилированного $^{75}\text{Se}^{4+}$ обнаруживается в свободных аминокислотах, около 31% — в белках и 0,5% — в липидах</p>		
<p>Bacillariophyta</p>		
<p><i>Thalassiosira pseudonana</i></p>		
<p>$\geq 10^{-8}$ M Na_2SeO_3 4,5 нM Na_2SeO_3</p>	<p>Селен сосредоточивается в глутатионпероксидазе, а увеличение концентрации активирует синтез глутатиона</p>	<p>[34, 52]</p>
	<p>Внутриклеточно включается 42—53% селена.</p>	<p>[17]</p>
<p><i>Phaeodactylum tricornutum</i></p>		
<p>$\leq 5,0$ мг/дм³</p>	<p>Активная аккумуляция ($K_n = 4,4 \cdot 10^7$)</p>	<p>[23]</p>
<p>$\geq 10,0$ мг/дм³</p>	<p>Стимуляция роста</p>	<p>[44]</p>
<p>20,0—25,0 мг/дм³</p>	<p>Времязависимое угнетение роста в течение 10—12 сут, максимальная доза не нарушает рост, а лишь замедляет его и развитие клеток до 55%. Селен связывается преимущественно с липидами — до 60,1%, с белками и полисахаридами — соответственно 22,3 и 17,8%</p>	
<p>Rhodophyta</p>		
<p><i>Porphyridium cruentum</i></p>		
<p>сублетальное количество</p>	<p>Селен присутствует во всех липидных фракциях, за исключением насыщенных углеводов, максимальное содержание — во фракции каротиноидов</p>	<p>[23]</p>
<p>до 100,0 мг/дм³</p>	<p>Высокая толерантность к Se^{4+} и Se^{6+}; устойчивость к высоким дозам селена обеспечивают белки (40—60%)</p>	<p>[20, 29]</p>
<p>Суанophyta</p>		
<p>0,1—1,0 мг/дм³ Se^{4+}</p>	<p>Общее положительное влияние на рост</p>	<p>[14]</p>
<p><i>Synechococcus bacillus</i></p>		
<p>4,5 нM Na_2SeO_3</p>	<p>Внутриклеточно включается до 32% селена</p>	<p>[17]</p>

Продолжение табл.

Водоросли	Эффекты воздействия селена	Литературные источники
<i>Microcystis aeruginosa</i> <i>Oscillatoria agardhii</i> <i>Anabaena flos-alquae</i>		
$\leq 3,2$ мг/дм ³ Se ⁴⁺	Стимулирует рост и развитие водорослей, отмечено преимущество оксида селена над селенитом в активации процессов роста и развития культуры	[14]
<i>Anabaena flos-aquae</i>		
$\leq 0,1$ мг/дм ³ Se-метионин	Сублетальные эффекты с уменьшением концентрации хлорофилла	[26]
$\leq 3,0$ мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃ и Na ₂ SeO ₄	Уменьшение концентрации в ряду: селен-L-метионин ÷ селенит ÷ селенат	
<i>Spirulina platensis</i>		
20,0—40,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Высокая физиологическая активность и скорость роста. Коэффициент ассимиляции достигает ≥ 1000 ; 71,20% селена связывается с белками	[55]
170,0 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₄	Максимальная доза, при действии которой культура сохраняет жизнеспособность	[44]
5,0—10,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Высокая физиологическая адсорбция селенитов полисахаридами клеточной оболочки. Максимальная скорость роста и размножения клеток	[65]
5,0—10,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Количество аккумулированного селена в большей степени зависело от мольного соотношения серы и селена, чем от концентрации Se	[13, 48]
0,5—20,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Динамика прироста биомассы аналогична кривой в контроле	[3, 5]
5,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Средний прирост на 50% выше, чем в контроле	[5]
0,5—40,0 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃	Активация Se-зависимых антиоксидантных ферментов	[54]
400,0 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃	Максимально допустимая доза для повышения продуктивности культуры	[54]
50, 100 и 200 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃	Снижение роста и размножения клеток культуры пропорционально возрастанию концентрации селена	[44]

Продолжение табл.

Водоросли	Эффекты воздействия селена	Литературные источники
<i>Spirulina maxima</i>		
0,4—20,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Оптимальные концентрации для роста и развития клеток	[57]
20,0—40,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Высокая физиологическая активность и скорость роста клеток	[55]
20,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Участие селена в элиминации гидроксидрадикалов (*НО)	[56]
≤ 20,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Стимуляция синтеза хлорофилла <i>a</i>	[56]
≥ 20,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Активация пероксидного окисления липидов, уменьшение содержания общих липидов, каротиноидов, полиненасыщенных жирных кислот и увеличение доли насыщенных жирных кислот, ингибирование биосинтеза хлорофилла	
40,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Начало ингибирования активности и физиологических процессов	[57]
400,0 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃	Летальная концентрация	[57]
<i>Spirulina subsalsa</i>		
20,0—40,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Высокая физиологическая активность и скорость роста клеток	[55]
<i>Synechococcus bacillus</i>		
4,5—5,0 нМ Na ₂ SeO ₃	Внутриклеточно включается до 32% селена	[17]
Chlorophyta		
<i>Selenastrum capricornutum</i>		
≤ 0,1 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Угнетение роста и токсический эффект	[14]
<i>Chlorella vulgaris</i>		
	Сульфат-ион и метионин устраняют ингибирование селенатом роста водорослей как при совместном действии, так и отдельно. Количество аккумулированного селена зависит от молярного соотношения серы и селена	[13, 48]

Продолжение табл.

Водоросли	Эффекты воздействия селена	Литературные источники
<i>Chlorella</i> sp.		
$\geq 10,0$ мкг/дм ³ Se ⁶⁺	Ингибирование роста селенатом натрия (Se ⁶⁺) сильнее, чем селенитом (Se ⁴⁺)	[48]
$\geq 10,0$ мкг/дм ³ Se ⁴⁺	Гибель водорослей через 4—5 сут после начала эксперимента	[20, 29]
$\leq 100,0$ мкг/дм ³ Se ⁴⁺	Культура растет быстрее, чем в контроле, в течение 15 дней эксперимента. Гибель культуры не наблюдается. Формирование устойчивости водорослей к высоким дозам селена происходит благодаря белкам, содержание которых в клетках достигает 40—60%	
<i>Dunaliella</i> sp.		
10^{-10} — 10^{-7} М Na ₂ SeO ₃	По истечении 14 сут отношение селена в белках и аминокислотах обратно зависит от концентрации При действии низких доз селен накапливался в аминокислотах в 1,5 раза быстрее, чем в белках; при более высоких — более 55% Se в белковой фракции и 23% — в свободных аминокислотах	[20]
<i>Dunaliella tertiolecta</i>		
10^{-5} — 10^{-2} М Na ₂ SeO ₃ и Na ₂ SeO ₄	Минимальные концентрации способствуют активации роста, а максимальные — полностью ингибируют активность клеток	[50]
4,5 нМ Na ₂ SeO ₃	Внутриклеточно включается до 4% селена	[17]
<i>Dunaliella salina</i>		
0,01 и 0,5 мкг/дм ³ Se ⁴⁺	Численность клеток в культуре увеличивается соответственно на 12 и 7%. Возрастает содержание хлорофилла <i>a</i>	[7, 8]
1,0 мкг/дм ³ Se ⁴⁺	Ингибирование роста, численности клеток и содержания хлорофилла, а также ультраструктурные клеточные изменения, снижение экскреции и деструкция вакуолярной системы. Пороговая концентрация для <i>Dunaliella salina</i>	[7, 36]

Продолжение табл.

Водоросли	Эффекты воздействия селена	Литературные источники
5,0—10,0 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Существенно уменьшается содержание хлорофилла а и количество эксреторных вакуолей, которые к концу эксперимента исчезают. Прекращается рост клеток	[7, 8]
≤ 0,5 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃	Активная аккумуляция ($K_n = 6,6 \cdot 10^6$), содержание селена в пределах 0,2—1,0 мкг/г сухой массы. Накопление характеризуется насыщением, кривые поглощения свидетельствуют об активном транспорте	[11]
<i>Dunaliella primolecta</i>		
сублетальные концентрации Se ⁴⁺	Селен присутствует во всех липидных фракциях, максимальное содержание — в каротиноидах, отсутствует в насыщенных углеводородах, не связан с липидами ковалентно, селенсодержащие липиды являются метаболически неактивными	[23]
<i>Dunaliella bardawill</i>		
≤ 5,0 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃	Активный рост культуры	[44]
≤ 10,0 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃	Негативное влияние на рост. Незначительное накопление селена и его включение в макромолекулярные компоненты — 15,21% общего количества, в белки — 10,45%. Остальной Se в селенаминокислотах или селеноводороде	
<i>Tetraselmis levis</i>		
4,5 нМ Na ₂ SeO ₃	Внутриклеточно включается до 30% селена	[17]
<i>Monoraphidium convolutum</i>		
< 0,1 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Селеноксид (Se ₂ O ₄) токсичнее, чем селенит (Na ₂ SeO ₃)	[14]
≥ 100,0 мкг/дм ³ Se ⁴⁺	Сублетальная концентрация	
<i>Scenedesmus obliquus</i>		
< 0,1 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Активный рост и развитие культуры водорослей	[14]

Продолжение табл.

Водоросли	Эффекты воздействия селена	Литературные источники
$\geq 100,0$ мкг/дм ³ Se ⁴⁺	Сублетальная концентрация	
<i>Scenedesmus quadricauda</i>		
0—100,0 мг/дм ³ Na ₂ SeO ₃	Гибель клеток возрастает с увеличением концентрации селенита, в первую очередь происходит обесцвечивание хлоропластов	[42]
≤ 10 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Клетки растут медленно	
≥ 10 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Резко задерживается рост и развитие	
> 50 мг/дм ³ Se ⁴⁺	Большинство клеток погибает в течение нескольких суток. От 30 до 40% общего селена содержится в аминокислоте — селенметионине, его образование прямо пропорционально концентрации Se в среде культивирования; также двух—четырёх-кратная активация тиоредуксинредуктазы	
<i>Chlamydomonas reinhardtii</i>		
≤ 500 мкМ Se ⁴⁺	В краткосрочных опытах поглощение селена является линейным в времени и пропорциональным концентрации Se в среде в широком диапазоне (от нМ до мкМ)	[30]
pH 5—9 ⁷⁵ Se неорганический	Интенсивность ультраструктурных повреждений зависит от концентрации и продолжительности воздействия. Первые изменения наблюдаются в хлоропластах, структурно-функциональных свойствах стромы, тилакоидах и пиреноидах. При более высоких дозах увеличивается объем крахмальных зерен. В клетках 96-часовой культуры обнаруживаются электронно-плотные гранулы, содержащие селен, кальций и фосфор	[29]
(Na ₂ SeO ₃ , Na ₂ SeO ₄)	Максимальное поглощение селената при pH 8, но уменьшается при повышенном содержании сульфатов с одновременным увеличением адсорбции кальция, магния и аммония. Активное поглощение селенита происходит при более низких значениях pH и низком содержании фосфатов в среде	[38]

на в клетках водорослей разных видов и экологических групп, в частности его участие в перераспределении внутриклеточного пула и регуляции антиоксидантных процессов. Установлено, что обогащенную селеном биомассу водорослей можно эффективно использовать для получения биологически активных добавок и продуктов питания.

Экстраполирование полученных в лабораторных опытах результатов на природные сообщества водорослей неоправдано, поскольку в природных условиях они подвергается одновременному воздействию химических форм селена с различными биологическими свойствами и представлены видами с разной чувствительностью и потребностью в этом микроэлементе.

**

Як прісноводні, так і морські водорості здатні накопичувати селен та включати його у внутрішньоклітинні високомолекулярні сполуки. Це можна розглядати як механізм детоксикації та спосіб зберігання елемента клітинами. Проаналізовані дані свідчать про схожість окремих процесів метаболізму селену у морських і прісноводних водоростей, зокрема його участь у регуляції та активації антиоксидантних ферментзалежних процесів і перерозподілі внутрішньоклітинного пулу селену, а саме трансформації його токсичних неорганічних сполук та їх акумуляції в органічних молекулах. Мікрowodорості можна використовувати як найбільш продуктивний об'єкт для отримання селензбагаченої біомаси при виробництві біологічно активних добавок та продуктів харчування.

**

Literature concerning the effects of selenium compounds on the vital activity of marine and freshwater algae have been analysed. The fundamental similarity of some selenium metabolism processes in their cells, including its participation in regulation and activation of antioxidant enzymatic-dependent processes and in the redistribution of the intracellular pool of this microelement were noted. The results indicated possibility of accumulation of selenium by microalgae in large quantities, followed by its inclusion into intracellular macromolecular compounds. This can be considered as a mechanism for detoxification and as a mean of retaining selenium by algae cells. Besides, it has been noted that selenium enriched algal biomass can be used effectively as the most productive object for biologically active additives and food staff.

**

1. Гмошинский И.В., Мазо В.К., Тутельян В.А., Хотимченко С.А. Микроэлемент селен: роль в процессах жизнедеятельности. Обзорная информация // Экология моря. — 2000. — Вып. 54. — С. 5 — 20.
2. Давидова О.С., Вещицкий В.А, Яворівський П.П. Фізіолого-біохімічні та стреспротекторні функції селену в рослинах // Физиология и биохимия культурных растений. — 2009. — Т. 41, № 2. — С. 109 — 122.
3. Дробецька І.В. Вплив умов мінерального живлення на ріст і хімічний склад *Spirulina platensis* (Nordst.) Geitler.: Автореф. дис. ... канд. біол. наук. — Севастополь, 2005. — 24 с.
4. Минюк Г.С., Дробецкая И.В. Влияние селена на жизнедеятельность морских и пресноводных микроводорослей (обзор) // Экология моря. — 2000. — Вып. 54. — С. 26 — 37.

5. Минюк Г.С., Тренкеншу Р.П., Алисиевич А.В., Дробецкая И.В. Влияние селена на рост микроводоросли *Spirulina platensis* (Nords.) в накопительной и квазинепрерывной культурах // Там же. — С. 42—49.
6. Попова В.В. Влияние селена и цинка на рост *Spirulina platensis* и оптимизация внутриклеточного накопления этих элементов: Автореф. ... дис. канд. биол. наук. — М., 2004. — 22 с.
7. Реунова Ю.А. Влияние селена на морфо-функциональные характеристики морской одноклеточной водоросли *Dunaliella salina* (Chlorophyta): Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — Владивосток, 2007. — 20 с.
8. Реунова Ю.А., Айзгайчер Н.А., Христофорова Н.К., Реунов А.А. Влияние селена на рост и ультраструктуру клеток морской одноклеточной водоросли *Dunaliella salina* (Chlorophyta) // Биология моря. — 2007. — Т. 33, № 2. — С. 150 — 157.
9. Сигельникова В.Д. Геохимия селена в биосфере // Проблемы биогеохимии и геохимической экологии. — М.: Наука, 1999. — Т. 23. — С. 81—99.
10. Снітинський В.В., Антоняк Г.Л. Біохімічна роль селену // Укр. біохім. журн. — 1994. — Т. 66, № 35. — С. 3—9.
11. Струппуль Н.Э. Аккумуляция селена гидробионтами Японского моря в естественных и экспериментальных условиях: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. — Владивосток, 2003. — 24 с.
12. Тамбиев А.Х., Курикова Н.Н. Аккумуляция селена микроводорослями и цианобактериями // Экология моря. — 2000. — Вып. 54. — С. 38—41.
13. Тренкеншу Р.П., Дробецкая И.В. Влияние антогонизма серы и селена на рост и биохимические показатели спирулины // Там же. — С. 50—57.
14. Abdel-Hamid M.I., Skulberg O.M. Effect of selenium on the growth of some selected green and blue-green algae // Lakes Reserv.: Res. Manag. — 1995. — Vol. 1, N 3. — P. 205—211.
15. Ahlgren G., Forsberg C. Effects of selenium on fatty acid content in green alga *Scenedesmus quadricauda* // Meet. Phycol. Soc. America, Ames, 1—5 Aug. 1993. — J. Phycol. — 1993. — Vol. 29, N 3. — suppl. — P. 20.
16. Araie H., Shiraiwa Y. Selenium utilization strategy by microalgae: Review // Molecules. — 2009. — Vol. 14. — P. 4880—4891.
17. Baines S.B., Fisher N.S., Doblin M.A., Cutter G.A. Uptake of dissolved organic selenides by marine phytoplankton // Limnol. Oceanogr. — 2001. — Vol. 46, N 8. — P. 1936—1944.
18. Boisson F., Gnassia-Barelli M., Romeo M. Toxicity and accumulation of selenite and selenate in the unicellular marine alga *Cricosphaera elongata*. // Arch. Environ. Contam. Toxicol. — 1995. — Vol. 28. — P. 487—493.
19. Boisson F., Romeo M., Gnassia-Barelli M. Effect of selenium on marine algae // Mar. Tech. Rep. Ser. — 1994. — Vol. 79. — P. 13—31.
20. Bottino N.R., Banks C.H., Irgolic K.J. et al. Selenium-containing amino acids and proteins in marine algae // Phytochemistry. — 1984. — Vol. 23, N 11. — P. 2445—2452.
21. De Philippis R., Vincenzini M. Exocellular polysaccharides from cyanobacteria and their possible application // FEMC Microbiol. Rev. — 1998. — Vol. 22, N 3. — P. 151—175.

22. *Fatoki O.S.* Biomethylation in the natural environment. A review // *S. Afr. J. Sci.* — 1997. — Vol. 93, N 8. — P. 366—368.
23. *Gennity J.M., Bottino N.R., Zingaro R.A. et al.* The binding of selenium to the lipids of two unicellular marine algae // *Biochem. Biophys. Res. Commun.* — 1984. — Vol. 118, N 1. — P. 176—182.
24. *Hu M., Yang Y., Martin J.M. et al.* Preferential uptake of Se(IV) over Se(VI) and the production of dissolved organic Se by marine phytoplankton // *Mar. Environ. Res.* — 1996. — Vol. 44, N 2. — P. 225—231.
25. *Kessi J., Ramuz M., Wehrli E. et al.* Reduction of selenite and detoxication of elemental selenium by the phototrophic bacterium *Rhodospirillum rubrum* // *Appl. Environ. Microbiol.* — 1999. — Vol. 65. — P. 4734 — 4740.
26. *Kiffney P., Knight A.* The toxicity and bioaccumulation of selenate, selenite and seleno-*L*-methionine in the cyanobacterium *Anabaena flos-aquae* // *Arch. Environ. Contam. Toxicol.* — 1990. — Vol. 19, N 4. — P. 487—493.
27. *Lindstroem K.* Selenium as growth factor for plankton algae in laboratory experiments and in some Swedish lakes // *Hydrobiologia.* — 1983. — Vol. 183, N 1—2. — P. 35—48.
28. *Lu J., Holmgren A.* Selenoproteins // *J. Biol. Chem.* — 2009. — Vol. 284, N 2. — P. 723—727.
29. *Miyachi S.* Diversity of microalgae and their possible application // *Environmental impacts of aquatic-biotechnology.* — Paris: OECD, 1995. — P. 28—31.
30. *Morlon H., Fortin C., Floriani M. et al.* Toxicity of selenite in the unicellular green algae *Chlamydomonas reinhardtii*: comparison between effects at the population and sub-cellular level // *Aquat. Toxicol.* — 2005. — Vol. 73, N 1. — P. 65—78.
31. *Nakaguchi Y., Mitsuhashi Y., Kitahata K. et al.* Selenium speciation in the eastern tropical and subtropical South Pacific Ocean // *Sci. and Technol.* — 2009. — Vol. 21, N 2. — P. 25—33.
32. *Oyamada N., Takahashi G., Ishizaki M.* Methylation of inorganic selenium compounds by freshwater green algae *Ankistrodesmus* sp., *Chlorella vulgaris* and *Selenastrum* sp. // *Eisei Kadaku.* — 1991. — Vol. 37, N 2. — P. 83—88.
33. *Padmaja K., Somasekharaiah B.V., Prasad A.R.K.* Inhibition of chlorophyll synthesis by selenium: involvement of lipoxygenase mediated lipid peroxidation and antioxidant enzymes // *Photosynthetica.* — 1995. — Vol. 31. — P. 1—7.
34. *Price N.M., Harrison P.J.* Specific selenium containing macromolecules in the marine diatom *Thalassiosira pseudonana* // *Plant Physiol.* — 1988. — Vol. 86. — P. 192—199.
35. *Ray N.R., Ray A. K.* Liver succinoxidase and kidney dehydrogenase activities on selenium toxicity // *Indian Vet. J.* — 1975. — Vol. 52, N 4. — P. 267—270.
36. *Reunova Yu.A., Aizdaicher N.A., Khristoforova N.K., Reunov A.A.* Growth and ultrastructure of the marine unicellular alga *Dunaliella salina* (Chlorophyta) after chronic selenium intoxication // *Rus. J. Mar. Biol.* — 2007. — Vol. 33, N 3. — P. 166—172.
37. *Rezanka T., Sigler K.* Biologically active compounds of semi-metals. Review // *Phytochemistry.* — 2008. — Vol. 69. — P. 585—606.

38. Riedel G.F., Sanders J.G. The influence of pH and media composition on the uptake of inorganic selenium by *Chlamydomonas reinhardtii* // Environ. Toxicol. Chem. — 1996. — Vol. 15, N 9. — P. 1577—1583.
39. Riedel G.F., Sanders J.G., Gilmour C.C. Uptake, transformation and impact of selenium in freshwater phytoplankton and bacterioplankton communities // Aquat. Microb. Ecol. — 1996. — Vol. 11, N 1. — P. 43—51.
40. Roux M., Sarret G., Pignot-Paintrand I. et al. Mobilization of selenite by *Ralstonia metallidurans* CH34 // Appl. Environ. Microbiol. — 2001. — Vol. 67. — P. 769 — 773.
41. Torres M.A., Barros M., Campos S.G. et al. Biochemical biomarkers in algae and marine pollution. A review // Ecotoxicol. Environ. Safety. — 2008. — Vol. 71. — P. 1—15.
42. Umysová D., Vhtová M., Doušková I. et al. Bioaccumulation and toxicity of selenium compounds in the green alga *Scenedesmus quadricauda* // BMC Plant Biology. — 2009. — Vol. 9, N 58. — P. 1—16.
43. Vandermeulen J.H., Foda A. Cycling of selenite and selenate in marine phytoplankton // Mar. Biol. — 1988. — Vol. 98, N 1. — P. 115—123.
44. Wang D., Cheng Zh., Li Shaojing et al. Toxicity and accumulation of selenite in four microalgae // Chinese J. Oceanology and Limnology. — 2003. — Vol. 21, N 3. — P. 280—285.
45. Wehr J.D., Brown L.M. Selenium requirement of a bloom-forming planktonic algae from softwater and acidified lakes // Can. J. Fish. Aquat. Sci. — 1985. — Vol. 42. — P. 1783—1788.
46. Weiping X., Haishen Z., Jianan T. Biochemical cycles of selenium in Antarctic water // J. Environ. Sci. China. — 1996. — Vol. 8, N 1. — P. 1—126.
47. Whanger P. D. Selenocompounds in plants and animals and their biological significance // J. Amer. College Nutr. — 2002. — Vol. 21. — P. 223—232.
48. Wheeler A.E., Zingaro R.A., Irgolic K. et al. The effect of selenate, selenite, and sulfate on the growth of six unicellular marine algae // J. Exp. Mar. Biol. Ecol. — 1982. — Vol. 57. — P. 181—194.
49. Williams M.J., Odle R.S., Knight A.W. Effect of sulfate on selenite uptake and toxicity in green alga *Selenastrum capricornutum* // Arch. Environ. Contam. Toxicol. — 1994. — Vol. 27, N 7. — P. 449—453.
50. Wong D., Oliveira L. Effect of selenite and selenate on the growth and motility of seven species of marine microalgae // Can. J. Fish. Aquat. Sci. — 1991. — Vol. 48. — P. 1193—1200.
51. Wong, D., Oliveira L. Effect of selenite and selenate toxicity on the ultrastructure and physiology of three species of marine microalgae // Ibid. — P. 1201—1211.
52. Yamaoka Y., Takimura O., Fuse H. Biosynthesis of glutathione and environmental factors relating to selenium accumulation by algae // Program of the First Intern. Mar. Biotechnology Conf. (IMBC'89). — Tokyo, 1989. — P. 63.
53. Yang Y., Hu Mi. Uptake and transformation of selenium by marine phytoplankton // J. Oceanogr. Taiwan. — 1996. — Vol. 15, N 4. — P. 319—323.

54. Zhi-Yong L., Si-Yuan G., Lin L. Bioeffect of selenite on the growth of *Spirulina platensis* and its biotransformation // Bioresource Technology. — 2003. — Vol. 89. — P. 171—176.
55. Zhou Z., Li P., Liu Z. et al. Study on the accumulation of selenium and its binding to the proteins, polysaccharides and lipids from *Spirulina maxima*, *S. platensis* and *S. subsalsa* // Oceanol. Limnol. Sin. — 1997. — Vol. 28, N 4. — P. 363—370.
56. Zhou Z.G., Liu Z.L. Effects of selenium on lipid peroxidation in *Spirulina maxima* // Botanica Marina. — 1997. — Vol. 40. — P. 107—102.
57. Zhou Z.G., Liu Z.L. Effects of selenium on the growth and selenium contents of *Spirulina maxima* // Mar. Sci. — 1997. — Vol. 5. — P. 42—45.

Тернопольский национальный
педагогический университет

Поступила 19.05.14