

Водные биоресурсы и среда обитания
 2019, том 2, номер 3, с. 59–67
<http://journal.azniirkh.ru>, www.azniirkh.ru
 ISSN 2618-8147 print, ISSN 2619-1024 online



Aquatic Bioresources & Environment
 2019, vol. 2, no. 3, pp. 59–67
<http://journal.azniirkh.ru>, www.azniirkh.ru
 ISSN 2618-8147 print, ISSN 2619-1024 online

УДК 574.52

ВЛИЯНИЕ ПОВЫШЕННЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ CO₂ НА КРАСНЫЕ КОРАЛЛИНОВЫЕ ВОДОРОСЛИ РОДА *LITHOTHAMNION* (ОБЗОР)

© 2019 О. В. Дантес¹, М. А. Суботьялов^{1,2}

¹Новосибирский государственный педагогический университет, Новосибирск 630126, Россия

²Новосибирский государственный университет, Новосибирск 630090, Россия

E-mail: subotyalov@yandex.ru

Аннотация. Красные кораллиновые водоросли рода *Lithothamnion* используются в лекарственных и нутрицевтических средствах в качестве источника минеральных компонентов и обладают фармакологической активностью, что определяет этот род водорослей как важный растительный ресурс. Однако *Lithothamnion* не выращивают в искусственных условиях, а собирают в их естественной среде произрастания, в которой они подвержены различным, в том числе антропогенным, факторам. В статье впервые представлен обзор исследований, посвященных влиянию повышенных концентраций углекислого газа на красные кораллиновые водоросли рода *Lithothamnion*. Основные эффекты повышенных концентраций углекислого газа и, как следствие, увеличения концентрации HCO₃⁻ и понижения pH проявляются в ряде изменений. Исследования фиксируют удлинение клетки, увеличение ее в ширину, истончение клеточной стенки (внутри- и межфиламентов) при кратковременном воздействии, уменьшение плотности цитоплазмы и ее переход в состояние золя, уменьшение отложения Mg и последующее большее сопротивление цитоплазмы при ее деформации в результате воздействия Mg-ненасыщенного матрикса, снижение растворимости CaCO₃, уменьшение растворимости скелета водорослей, увеличение количества неорганического углерода и обесцвечивание водорослей, уменьшение количества органического углерода, уменьшение показателей кальцификации, увеличение основной продукции водорослей, которые не имели углерод-концентрирующих механизмов, и уменьшение основной продукции для тех видов, которые имели углерод-концентрирующие механизмы. Также зафиксировано снижение фотосинтетической активности. Таким образом, обобщены результаты исследований, посвященных изучению неблагоприятного воздействия повышенных концентраций углекислого газа на красные кораллиновые водоросли рода *Lithothamnion*.

Ключевые слова: *Lithothamnion*, углекислый газ, красные водоросли, минерализация, клеточная структура, фотосинтетические пигменты

IMPACT OF HIGH CO₂ CONCENTRATIONS ON RED CORALLINE ALGAE G. *LITHOTHAMNION* (REVIEW)

O. V. Dantes¹, M. A. Subotyalov^{1,2}

¹Novosibirsk State Pedagogical University, Novosibirsk 630126, Russia

²Novosibirsk State University, Novosibirsk 630090, Russia

E-mail: subotyalov@yandex.ru

Abstract. Red coralline algae of the *Lithothamnion* genus incorporate pharmacologically active substances and are applied in medicinal and nutraceutical products as a source of mineral ingredients, which makes this genus of algae an important vegetal resource. However, *Lithothamnion* is not cultivated artificially but harvested in natural environment, where these algae are subjected to various influencing factors, including anthropogenic ones. In this paper, the studies of the impact of the increased CO₂ concentrations on red coralline algae of the genus *Lithothamnion* are reviewed for the first time. Main effects of the increased CO₂ concentrations, and, as a result, the increased HCO₃⁻ concentration and the decreased pH, manifest in a range of changes. During the studies, the following changes were recorded: elongation of a cell, increase of its width, thinning of a cell wall (intra- and interfilamentous) in the case of short-term exposure, decrease in cytoplasm density and its transition to sol state, decrease in Mg deposition, leading to the increased cytoplasm resistivity upon its deformation resulted from the influence of Mg-unsaturated matrix, decrease in the solubility of algae skeletal structure, increase in inorganic carbon content and discoloration of algae, decrease in organic carbon content, decrease in calcification values, increase in primary production of the algae that did not possess carbon concentrating mechanisms and decrease in primary production of the species that possessed carbon concentrating mechanisms. Decreased photosynthetic activity was also recorded. Thus, the results of the research, focused on adverse effects of the increased carbon dioxide concentrations on red coralline algae of the *Lithothamnion* genus, are summarized.

Keywords: *Lithothamnion*, carbon dioxide, red algae, mineralization, cell structure, photosynthetic pigments

ВВЕДЕНИЕ

В современной медицине актуальна проблема поиска естественных источников микро- и макроэлементов. В качестве такого рода источников могут быть использованы растительные ресурсы. Одним из наиболее перспективных и востребованных ресурсов являются водоросли, среди которых отличаются богатым составом красные кораллиновые водоросли рода *Lithothamnion*.

Исследования показали, что применение растений данного рода восстанавливает минеральный состав организма [1, 2], структуру костной ткани и предотвращает заболевания костной ткани [3–9]. Помимо этого, средства, содержащие данные растения, обладают противовоспалительными свойствами [10, 11], улучшают работу желудочно-кишечного тракта [11–13] и способствуют замедлению развития рака толстой кишки [14]. Однако, несмотря на столь широкий спектр применения растений данного рода, *Lithothamnion* не выращивают в искусственных условиях, а собирают в естественных. Поэтому изменения, происходящие в природе, в т. ч. и антропогенные, значительно влияют на свойства и компонентный состав красных водорослей рода *Lithothamnion*.

В настоящее время в Западной Европе, Америке и Африке ведут исследования, посвященные влиянию повышенных концентраций углекислого газа на красные кораллиновые водоросли. Целью данной статьи является обзор и обобщение достигнутых в мировой науке результатов по данному вопросу. Род *Lithothamnion* включает в себя более 100 видов, однако подавляющая часть исследо-

ваний проводится на *L. glaciale*, *L. crispatum*, *L. spissum*, *L. corallioides*, *L. kotschyianum* f. *affine*, *L. incrustans*.

В современном мире широко известна проблема увеличения концентраций CO₂ в связи с антропогенным фактором [15]. Увеличение концентраций углекислого газа в атмосфере ведет к увеличению концентраций CO₂ в морской воде и, соответственно, к понижению pH [16, 17]. Эти факторы оказывают сильное влияние на состав и свойства растений рода *Lithothamnion*.

Изменение клеточной структуры при увеличении концентраций CO₂

В современном мире наблюдается тенденция увеличения концентраций углекислого газа. Ожидается, что через 20 лет концентрация CO₂ станет равной 589 л-атм [16]. Выявлено, что при повышении концентрации углекислого газа происходит изменение клеточной структуры водорослей рода *Lithothamnion*. В исследованиях Ragazzola [18] образцы *L. glaciale* были случайным образом распределены в емкости с четырьмя разными концентрациями углекислого газа (422, 589, 755, 1018 л-атм) и находились в данных условиях 3 месяца (кратковременное воздействие). В результате было зафиксировано утолщение клеточной стенки (меж- и внутрифиламентов). Как показали дальнейшие исследования, при длительном воздействии повышенных концентраций CO₂ происходит адаптация организма: по истечении 10 месяцев толщина клеточной стенки водорослей стала равной контролю [19]. F. Ragazzola и др. [19, 20] также приводят данные об изменении внутренней клеточной

стенки и уменьшении очагов расположения кальцитов в клеточной стенке. При кратковременном воздействии высоких концентраций углекислого газа внутренняя клеточная стенка истончается.

Исследования Ragazzola и др. в 2016 г. показали, что при высоких концентрациях углекислого газа клетки имеют более угловатые края [20]. При кратковременном влиянии CO₂ наблюдается понижение показателей роста [15, 17, 18, 21–24]. При длительном воздействии повышенных концентраций CO₂ клетки удлиняются, при этом также наблюдается увеличение клетки в ширину. Увеличение объема клетки влечет за собой уменьшение ее плотности: цитоплазма переходит в состояние золя [20, 24]. Увеличение размеров клеток водорослей *Lithothamnion* также происходит под воздействием высоких температур [25]. Однако в результате температурного воздействия наблюдается меньшее отложение кальция, нежели в условиях с повышенной концентрацией CO₂ [26]. Толщина клеточной стенки зависит от сезона: в зимнее время количество кальцитов увеличивается, размеры клетки уменьшаются; в летнее время количество кальцитов уменьшается, при этом клетки удлиняются [18, 26]. В исследовании Burdett [26] была выявлена отрицательная корреляция между температурой и кальцификацией для *Lithothamnion glaciale*: снижение показателей кальцификации сопровождается увеличением показателей клеточного роста.

При концентрации CO₂, равной 589 л-атм, в ультраструктуре клеток *Lithothamnion glaciale* были выявлены: истончение клеточной стенки и увеличение размеров клетки [18, 19]. При этом происходили структурные изменения в центральной промежуточной зоне клеточной стенки. Под воздействием повышенных концентраций CO₂ изменилась структура кристаллов промежуточной зоны клеточной стенки: от хаотичной структуры к параллельному взаиморасположению кристаллов. В образцах, выращиваемых при повышенной концентрации CO₂ (589 л-атм), было также зафиксировано расширение центрального канала и увеличение его пористости [20].

Показатели роста *L. glaciale*, выращиваемого в условиях с повышенной концентрацией CO₂ (755 л-атм), были на 32 % ниже, чем таковые при нормальной концентрации CO₂ (422 л-атм). Однако увеличение концентрации углекислого газа в атмосфере от 755 до 1018 л-атм не влечет за собой дальнейшие изменения плотности клетки,

толщины межфиламентов клеточной стенки, показателей роста [18, 19]. Исследователями был сделан вывод, что при концентрации CO₂ 755 л-атм был достигнут предел физиологической адаптации *Lithothamnion*.

Таким образом, повышенные концентрации углекислого газа до 755 л-атм приводят к истончению клеточной стенки (меж- и внутрифиламентов), удлинению клеток за счет увеличения их в ширину, меньшему отложению кальцитов, снижению показателей роста и уменьшению плотности клетки вследствие перехода цитоплазмы в состояние золя. Дальнейшее увеличение концентрации CO₂ до 1018 л-атм не влияет на клеточную структуру *Lithothamnion*.

Изменение показателей минерализации при увеличении концентраций CO₂

Увеличение концентрации CO₂ ведет не только к изменению клеточной структуры *Lithothamnion*, но и к изменениям процесса минерализации. Наличие устойчивых богатых магнием карбонатов, присутствующих в некоторых корковых кораллиновых водорослях, приводит к увеличению чувствительности организма при понижении pH океана [27].

Ragazzola и др. [20] выявили, что образцы *Lithothamnion*, произрастающие в условиях с высокой концентрацией CO₂, характеризуются сниженной концентрацией Mg. В географической зоне с изначально высокой концентрацией Mg в контрольных экземплярах рода *Lithothamnion* было выявлено уменьшение количества Mg: содержание Mg уменьшается в ответ на более кислые условия, в связи с чем понижается растворимость скелета [18, 20]. Некоторые исследователи [28, 29] считают, что содержание Mg в составе кораллиновых водорослей коррелирует с температурным режимом поверхностной воды, т. е. включения Mg являются температурно-зависимыми [18]. Saagnano и др. [30] обнаружили, что образцы, собранные в более теплых регионах, характеризуются большей концентрацией MgCO₃.

Увеличение концентрации магния влияет на физические свойства кальцитов: Mg-насыщенный матрикс при деформации повышает сопротивление цитоплазмы. Однако корреляции между концентрацией Mg и показателями роста клеток зафиксировано не было [18].

Исследование клеточной структуры *Lithothamnion*, проведенное при нормальной концентрации CO₂ (422 л-атм) в зимнее время,

показало, что в результате сезонного понижения температуры концентрация Mg внутри клеточной стенки ниже, чем концентрация Mg, осаждаемая летом. В период сезонного понижения температуры количество кальцита сопоставимо с количеством Mg [20]. Krayeskyself и др. [31] выявили наличие Mg в радиальных кристаллах вегетативных клеток и, одновременно с этим, зарегистрировали относительное отсутствие Mg в вертикальных кристаллах в углублениях вне этих клеток. Таким образом, было показано, что кристаллы вегетативных клеток водорослей *Lithothamnion* содержат как кальциты, так и большое количество Mg, а кристаллы вне клеток состоят преимущественно из арагонита [31]. Уменьшение содержания Mg было обнаружено при двух наивысших концентрациях CO₂ [17, 18].

Согласно исследованиям Ragazzola и др. [18], вне зависимости от концентрации CO₂ количество кальцита в клетках *Lithothamnion* остается равным контролю. Однако Cavalcanti и др. [32] обнаружили зависимость между уровнем CO₂ и количеством неорганического углерода в клетках красных кораллиновых водорослей: показатели неорганического углерода были выше в клетках тех красных водорослей, которые находились в условиях с высокой концентрацией CO₂. У некоторых видов водорослей рода *Lithothamnion* при повышенной концентрации CO₂ фотосинтез может стимулировать кальцификацию, таким образом, его усиление может компенсировать растворение CaCO₃ у разных кальцифицированных водорослей в ответ на повышение концентрации CO₂ [18, 33, 34].

В условиях увеличения концентрации CO₂ от 380 до 1000 л-атм показатели кальцификации уменьшились в среднем на 55–58 % для *L. corallioides* [21], *L. incrustans* [27] и *L. glaciale* [15]. При пониженной температуре (10 °C) и максимально высокой концентрации CO₂ (1000 л-атм) уровень кальцификации снижается в среднем на 20 %, что приводит к замедлению процесса растворения CaCO₃ [21, 22]. При увеличении температуры с 10 до 16 °C и нормальной концентрации CO₂ было зафиксировано увеличение параметров кальцификации в клетках *Lithothamnion* [35]. In vitro анализ минерализации клеток красных кораллиновых водорослей показал, что на процесс биоминерализации *L. crispatum* влияет соотношение растворимого и нерастворимого органического матрикса, а также концентрация растворимой фракции [36].

Показатели кальцификации клеток *Lithothamnion* коррелируют не только с уровнем концентрации углекислого газа, но и с изменением световых условий. Noisette и Cavalcanti [27, 32] выявили, что уровень кальцификации красных кораллиновых водорослей повышается при наличии света и понижается в темноте, в особенности при повышенной концентрации CO₂. При достаточной освещенности фотосинтетическая активность растения ведет к увеличению pH в межклеточном пространстве и диффузии пограничного слоя. Так как *L. corallioides* накапливает CaCO₃, увеличение значения pH в межклеточном пространстве равномерно смещается в направлении увеличения концентраций CO₃²⁻ в клеточной стенке [37]. Дыхание в темных условиях ведет к уменьшению межклеточной pH и препятствует растворению CaCO₃ [27, 32]. Muñoz и др. [22] выявили, что негативный эффект сезонного повышения температуры с 18 до 30 °C смягчается уменьшением pH с 7,8 до 7,4.

Повышение концентраций углекислого газа уже имело место в истории. В Олигоцене–Миоцене в результате вулканической деятельности происходило увеличение концентраций CO₂, которое понижало pH морской воды и снижало концентрацию ионов углерода в поверхностных водах. Таким образом, создавались более благоприятные условия для скелетных групп, содержащих кальций и кремневые соединения [17]. В морской воде более низкие значения pH увеличивали соотношение тригонального бора (B3) к тетрагональному (B4). Cusack и др. [38] использовали *L. glaciale* для определения палео-pH среды океана (ЯМР спектроскопия). Реконструкция палео-pH позволила воссоздать эффект влияния повышенных концентраций CO₂ и понижения pH на красные кораллиновые водоросли в Олигоцене–Миоцене. Cusack и др. [38] показали, что в условиях освещенности кораллиновые водоросли способны увеличивать внешний pH вокруг себя на 0,5.

Таким образом, при повышении концентраций углекислого газа в клетках водорослей *Lithothamnion* наблюдаются: уменьшение отложения Mg в клетке и, как следствие, уменьшение растворимости скелета водорослей, увеличение сопротивления матрикса клетки при ее деформации, увеличение показателей неорганического углерода, уменьшение показателей органического углерода и уменьшение показателей кальцификации.

Влияние повышенной концентрации CO₂ на фотосинтетические пигменты

При увеличении концентраций CO₂ не наблюдалось изменений в содержании пигментов, в то время как температура оказывала влияние на все пигменты, кроме соединений хлорофилла α [21, 22]. В частности, для *L. corallioides* при повышении температуры с 10 до 16 °С концентрация каротиноидов значительно уменьшилась [21]. Также повышение концентрации CO₂ влечет за собой обесцвечивание поверхности водорослей: с 1 % обесцвеченного таллома при 380 л-атм до более 10 % при 1000 л-атм [21].

Согласно результатам исследования Cavalcanti и др. [32], при высоких концентрациях CO₂ показатели фотосинтеза водорослей рода *Lithothamnion* были в два раза выше, чем в контрольных образцах. Однако Norta и др. [24] приводят данные, свидетельствующие об угнетении процессов фотосинтеза в условиях повышенной концентрации CO₂. Основная продукция фотосинтеза *L. incrustans* оставалась постоянной при всех концентрациях CO₂, что, возможно, связано с наличием углерод-концентрирующих механизмов [17, 21]. Водоросли, не имеющие углерод-концентрирующих механизмов, чаще всего зависимы от концентраций CO₃²⁻ в морской воде и могут отреагировать положительно на увеличение концентраций CO₂ [17, 21]. В частности, при увеличении концентрации углекислого газа (от 380 до 550 и 1000 л-атм) количество углеводов *L. corallioides* увеличилось [21]. Так же, как и наземные C3 растения, которые, скорее всего, лимитируются концентрацией CO₂ и потому, вероятно, выигрывают от повышения концентрации CO₂, по сравнению с C4 растениями, водоросли, лишённые углерод-концентрирующих механизмов, и вследствие этого лимитируемые концентрацией углерода, возможно, получают выгоду от дополнительно растворенного в воде CO₂ [17].

В ответ на понижение pH с 8,1 до 7,6 у *L. crispatum* наблюдалось увеличение показателей фотосинтеза. Muñoz и др. [22] предположили, что увеличение количества углеводов связано не столько с понижением pH среды, сколько с доступностью CO₂.

Таким образом, при увеличении концентрации углекислого газа наблюдается увеличение основной продукции водорослей, не имеющих углерод-концентрирующих механизмов, и уменьшение основной продукции для тех видов, которые имеют

углерод-концентрирующие механизмы. При увеличении концентрации CO₂ показатели фотосинтетической активности уменьшаются для всех видов рода *Lithothamnion*.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье представлен обзор исследований, посвященных особенностям воздействия повышенных концентраций углекислого газа на красные кораллиновые водоросли рода *Lithothamnion*. Как показали эксперименты, в результате повышения концентраций CO₂ наблюдаются изменения клеточной структуры водорослей: уменьшение толщины клеточной стенки, нарушение соотношения Ca/Mg, меняется степень кальцификации водорослей. При повышении концентраций углекислого газа происходит понижение pH среды, однако у некоторых водорослей при этом усиливается фотосинтез, что компенсирует растворение CaCO₃. Однако, несмотря на все отрицательные последствия, повышение концентрации углекислого газа может оказать положительное воздействие на углерод-зависимые водоросли, так как их основная продукция увеличивается с большей доступностью CO₂. При влиянии повышенных концентраций углекислого газа водоросли рода *Lithothamnion* могут иметь обедненный компонентный состав, в результате чего эффективность их применения в качестве нутрицевтического ресурса как источника макро- и микроэлементов может быть снижена.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Zhu Y.-S., Connolly A., Guyon A., FitzGerald R.J. Solubilisation of calcium and magnesium from the marine red algae *Lithothamnion calcareum* // Food Science & Technology. 2014. Vol. 49, no. 6. Pp. 1600–1606.
2. Barry D.W., Hansen K.C., van Pelt R.E., Witten M., Wolfe P., Kohrt W.M. Acute calcium ingestion attenuates exercise-induced disruption of calcium homeostasis // Medicine & Science in Sports & Exercise. 2011. Vol. 43, no. 4. Pp. 617–623.
3. Brennan O., Barry S., Widaa A., O'Gorman D.M., O'Brien F.J. Incorporation of the natural marine multi-mineral dietary supplement Aquamin enhances osteogenesis and improves the mechanical properties of a collagen-based bone graft substitute // Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials. 2015. Vol. 47. Pp. 114–123.
4. Slevin M.M., Allsopp P.J., Magee P.J., Bonham M.P., Naughton V.R., Strain J.J., Duffy M.E., Wallace J.M., McSorley E.M. Supplementation with calcium and short-

- chain fructo-oligosaccharides affects markers of bone turnover but not bone mineral density in postmenopausal women // *The Journal of Nutrition*. 2014. Vol. 144, no. 7. Pp. 297–304.
5. Nielsen B.D., Cate R.E., O'Connor-Robison C.I. A marine mineral supplement alters markers of bone metabolism in yearling arabians // *Journal of Equine Veterinary Science*. 2010. Vol. 30, no. 8. Pp. 419–424.
 6. Aslam M.N., Kreider J.M., Paruchuri T., Bhagavathula N., DaSilva M., Zernicke R.F., Goldstein S.A., Varani J. A mineral-rich extract from the red marine algae *Lithothamnion calcareum* preserves bone structure and function in female mice on a Western-style diet // *Calcified Tissue International*. 2010. Vol. 86, no. 4. Pp. 313–324.
 7. Frestedt J.L., Kuskowski M.A., Zenk J.L. A natural seaweed derived mineral supplement (Aquamin F) for knee osteoarthritis: a randomized, placebo controlled pilot study // *Nutrition Journal*. 2009. Vol. 8. Pp. 7–14.
 8. Frestedt J.L., Walsh M., Kuskowski M.A., Zenk J.L. A natural mineral supplement provides relief from knee osteoarthritis symptoms: a randomized controlled pilot trial // *Nutrition Journal*. 2008. Vol. 7. Pp. 9–15.
 9. Murphy C.T., Martin C., Doolan A.M., Molloy M.G., Dinan T.G., O'Gorman D.M., Nally K. The marine-derived, multi-mineral formula, AquaPT reduces TNF- α levels in osteoarthritis patients // *Journal of Nutritional Health & Food Science*. 2014. Vol. 3, no. 2. Pp. 1–3.
 10. O'Gorman D.M., O'Carroll C., Carmody R.J. Evidence that marine-derived, multi-mineral, Aquamin inhibits the NF- κ B signaling pathway *in vitro* // *Phytotherapy Research*. 2012. Vol. 26, no. 4. Pp. 630–632.
 11. Almeida F., Schiavo L.V., Vieira A.D., Araújo G.L., Queiroz-Junior C.M., Teixeira M.M., Cassali G.D., Tagliati C.A. Gastroprotective and toxicological evaluation of the *Lithothamnion calcareum* algae // *Food and Chemical Toxicology*. 2012. Vol. 50, no. 5. Pp. 1399–1404.
 12. Moore-Colyer M., O'Gorman D.M., Wakefield K. An *in vitro* investigation into the effects of a marine-derived, multiminerall supplement in simulated equine stomach and hindgut environments // *Journal of Equine Veterinary Science*. 2014. Vol. 34, no. 3. Pp. 391–397.
 13. Dame M.K., Veerapaneni I., Bhagavathula N., Naik M., Varani J. Human colon tissue in organ culture: calcium and multi-mineral-induced mucosal differentiation // *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Animal*. 2011. Vol. 47, no. 1. Pp. 32–38.
 14. Aslam M.N., Bhagavathula N., Paruchuri T., Hu X., Chakrabarty S., Varani J. Growth-inhibitory effects of a mineralized extract from the red marine algae, *Lithothamnion calcareum*, on Ca²⁺-sensitive and Ca²⁺-resistant human colon carcinoma cells // *Cancer Letters*. 2009. Vol. 283, no. 2. Pp. 186–192.
 15. Büdenbender J., Riebesell U., Form A. Calcification of the Arctic coralline red algae *Lithothamnion glaciale* in response to elevated CO₂ // *Marine Ecology Progress Series*. 2011. No. 441. Pp. 79–87.
 16. Brandano M., Cornacchia I., Tomassetti L. Global versus regional influence on the carbonate factories of Oligo-Miocene carbonate platforms in the Mediterranean area // *Marine and Petroleum Geology*. 2017. Vol. 87. Pp. 188–202.
 17. Harley C.-D.G., Anderson K.M., Demes K.W., Jorve J.P., Kordas R.L., Coyle T.A., Graham M.H. Effects of climate change on global seaweed communities // *Journal of Phycology*. 2012. Vol. 48, no. 5. Pp. 1064–1078.
 18. Ragazzola F., Foster L.C., Form A.U., Büscher J., Hansteen T.H., Fietzke J. Phenotypic plasticity of coralline algae in a high CO₂ world // *Ecology and Evolution*. 2013. Vol. 3, no. 10. Pp. 3436–3446.
 19. Ragazzola F., Foster L.C., Form A., Anderson P.S.L., Hansteen T.H., Fietzke J. Ocean acidification weakens the structural integrity of coralline algae // *Global Change Biology*. 2012. Vol. 18, no. 9. Pp. 2804–2812.
 20. Ragazzola F., Foster L.C., Jones C.J., Scott T.B., Fietzke J., Kilburn M.R., Schmidt D.N. Impact of high CO₂ on the geochemistry of the coralline algae *Lithothamnion glaciale* // *Scientific Reports*. 2016. Vol. 6. Pp. 1–9.
 21. Noisette F., Duong G., Six C., Davoult D., Martin S. Effects of elevated pCO₂ on the metabolism of a temperate rhodolith *Lithothamnion corallioides* grown under different temperatures // *Journal of Phycology*. 2013. Vol. 49, no. 4. Pp. 746–757.
 22. Muñoz P.T., Sáez C.A., Martínez-Callejas M.B., Flores-Molina M.R., Bastos E., Fonseca A., Gurgel C.F.D., Barufi J.B., Rörig L., Hall-Spencer J.M., Horta P.A. Short-term interactive effects of increased temperatures and acidification on the calcifying macroalgae *Lithothamnion crispatum* and *Sonderophycus capensis* // *Aquatic Botany*. 2018. Vol. 148. Pp. 46–52.
 23. Pascelli C., Riul P., Riosmena-Rodríguez R., Scherner F., Nunes M., Hall-Spencer J.M., de Oliveira E.C., Horta P. Seasonal and depth-driven changes in rhodolith bed structure and associated macroalgae off Arvoredo island (southeastern Brazil) // *Aquatic Botany*. 2013. Vol. 111. Pp. 62–65.
 24. Horta P.A., Riul P., Filho G.M.A., Gurgel C.F.D., Berchez F., Nunes J.M.C., Scherner F., Pereira S., Lotufo T., Peres L., Sissini M., Bastos E.O., Rosa J., Munoz P., Martins C., Gouvêa L., Carvalho V., Bergstrom E., Schubert N., Bahia R.G., Rodrigues A.C., Rörig L., Barufi J.B., Figueiredo M. Rhodoliths in Brazil: Current knowledge and potential impacts of climate change // *Brazilian Journal of Oceanography*. 2016. Vol. 64, no. 2. Pp. 117–136.
 25. Bosence D., Wilson J. Maerl growth, carbonate production rates and accumulation rates in the NE Atlantic // *Aquatic Conversation: Marine and Freshwater Ecosystems*. 2003. Vol. 13, no. 1. Pp. 21–31.
 26. Burdett H., Kamenos N.A., Law A. Using coralline algae to understand historic marine cloud cover //

- Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology. 2011. Vol. 302, no. 1–2. Pp. 65–70.
27. Noisette F., Egilsdottir H., Davoult D., Martin S. Physiological responses of three temperate coralline algae from contrasting to near-future ocean acidification // *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*. 2013. Vol. 448. Pp. 170–187.
 28. Kamenos N.A., Cusack M., Moore P.G. Coralline red algae are global paleothermometers with bi-weekly resolution // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2008. Vol. 72, no. 3. Pp. 771–779.
 29. Sletten H.R., Gillikin D.P., Halfar J., Andrus C.F.T., Guzmán H.M. Skeletal growth controls on Mg/Ca and P/Ca ratios in tropical Eastern Pacific rhodoliths (coralline red algae) // *Chemical Geology*. 2017. Vol. 465. Pp. 1–10.
 30. Caragnano A., Basso D., Jacob D.E., Storz D., Rodondi G., Benzone F., Dutrieux E. The coralline red algae *Lithophyllum kotschyianum* f. *affine* as proxy of climate variability in the Yemen coast, Gulf of Aden (NW Indian Ocean) // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 2014. Vol. 124. Pp. 1–17.
 31. Kravesky-Self S., Richards J.L., Rahmatian M., Fredericq S. Aragonite infill in overgrown conceptacles of coralline *Lithothamnion* spp. (Hapalidiales, Rhodophyta): new insights in biomineralization and phylomineralogy // *Journal of Phycology*. 2016. Vol. 52, no. 2. Pp. 161–173.
 32. Cavalcanti G.S., Shukla P., Morris M., Ribeiro B., Foley M., Doane M.P., Thompson C.C., Edwards M.S., Dinsdale E.A., Thompson F.L. Rhodoliths holobionts in a changing ocean: host-microbes interactions mediate coralline algae resilience under ocean acidification // *BMC Genomics*. 2018. Vol. 19, no. 1. Pp. 701–714.
 33. Hofmann L.C., Straub S., Bischof K. Competition between calcifying and noncalcifying temperate marine macroalgae under elevated CO₂ levels // *Marine Ecology Progress Series*. 2012. Vol. 464. Pp. 89–105.
 34. Johnson V.R., Russell B.D., Fabricius K.E., Brownlee C., Hall-Spencer J.M. Temperate and tropical brown macroalgae thrive, despite decalcification, along natural CO₂ gradients // *Global Change Biology*. 2012. Vol. 18, no. 9. Pp. 2792–2803.
 35. Martin S., Castets M.-D., Clavier J. Primary production, respiration and calcification of the temperate free-living coralline algae *Lithothamnion corallioides* // *Aquatic Botany*. 2006. Vol. 85, no. 2. Pp. 121–128.
 36. De Carvalho R.T., Salgado L.T., Filho G.M.A., Leal R.N., Werckmann J., Rossi A.L., Campos A.P.C., Karez C.S., Farina M. Biomineralization of calcium carbonate in the cell wall of *Lithothamnion crispatum* (Hapalidiales, Rhodophyta): correlation between the organic matrix and the mineral phase // *Journal of Phycology*. 2017. Vol. 53, no. 3. Pp. 642–651.
 37. Koch M., Bowes G., Ross C., Zhang X.-H. Climate change and ocean acidification effects on seagrasses and marine macroalgae // *Global Change Biology*. 2013. Vol. 19, no. 1. Pp. 103–132.
 38. Cusack M., Kamenos N.A., Rollion-Bard C., Tricot G. Red coralline algae assessed as marine pH proxies using ¹¹B MAS NMR // *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. Pp. 1–3.

REFERENCES

1. Zhu Y.-S., Connolly A., Guyon A., FitzGerald R.J. Solubilisation of calcium and magnesium from the marine red algae *Lithothamnion calcareum*. *Food Science & Technology*, 2014, vol. 49, no. 6, pp. 1600–1606.
2. Barry D.W., Hansen K.C., van Pelt R.E., Witten M., Wolfe P., Kohrt W.M. Acute calcium ingestion attenuates exercise-induced disruption of calcium homeostasis. *Medicine & Science in Sports & Exercise*, 2011, vol. 43, no. 4, pp. 617–623.
3. Brennan O., Barry S., Widaa A., O'Gorman D.M., O'Brien F.J. Incorporation of the natural marine multi-mineral dietary supplement Aquamin enhances osteogenesis and improves the mechanical properties of a collagen-based bone graft substitute. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 2015, vol. 47, pp. 114–123.
4. Slevin M.M., Allsopp P.J., Magee P.J., Bonham M.P., Naughton V.R., Strain J.J., Duffy M.E., Wallace J.M., McSorley E.M. Supplementation with calcium and short-chain fructo-oligosaccharides affects markers of bone turnover but not bone mineral density in postmenopausal women. *The Journal of Nutrition*, 2014, vol. 144, no. 7, pp. 297–304.
5. Nielsen B.D., Cate R.E., O'Connor-Robison C.I. A marine mineral supplement alters markers of bone metabolism in yearling arabsians. *Journal of Equine Veterinary Science*, 2010, vol. 30, no. 8, pp. 419–424.
6. Aslam M.N., Kreider J.M., Paruchuri T., Bhagavathula N., DaSilva M., Zernicke R.F., Goldstein S.A., Varani J. A mineral-rich extract from the red marine algae *Lithothamnion calcareum* preserves bone structure and function in female mice on a Western-style diet. *Calcified Tissue International*, 2010, vol. 86, no. 4, pp. 313–324.
7. Frestedt J.L., Kuskowski M.A., Zenk J.L. A natural seaweed derived mineral supplement (Aquamin F) for knee osteoarthritis: a randomized, placebo controlled pilot study. *Nutrition Journal*, 2009, vol. 8, pp. 7–14.
8. Frestedt J.L., Walsh M., Kuskowski M.A., Zenk J.L. A natural mineral supplement provides relief from knee osteoarthritis symptoms: a randomized controlled pilot trial. *Nutrition Journal*, 2008, vol. 7, pp. 9–15.
9. Murphy C.T., Martin C., Doolan A.M., Molloy M.G., Dinan T.G., O'Gorman D.M., Nally K. The marine-derived, multi-mineral formula, AquaPT reduces TNF- α levels in osteoarthritis patients. *Journal of Nutritional Health & Food Science*, 2014, vol. 3, no. 2, pp. 1–3.
10. O'Gorman D.M., O'Carroll C., Carmody R.J. Evidence that marine-derived, multi-mineral, Aquamin inhibits the

- NF- κ B signaling pathway *in vitro*. *Phytotherapy Research*, 2012, vol. 26, no. 4, pp. 630–632.
11. Almeida F., Schiavo L.V., Vieira A.D., Araújo G.L., Queiroz-Junior C.M., Teixeira M.M., Cassali G.D., Tagliati C.A. Gastroprotective and toxicological evaluation of the *Lithothamnion calcareum* algae. *Food and Chemical Toxicology*, 2012, vol. 50, no. 5, pp. 1399–1404.
 12. Moore-Colyer M., O'Gorman D.M., Wakefield K. An *in vitro* investigation into the effects of a marine-derived, multiminerall supplement in simulated equine stomach and hindgut environments. *Journal of Equine Veterinary Science*, 2014, vol. 34, no. 3, pp. 391–397.
 13. Dame M.K., Veerapaneni I., Bhagavathula N., Naik M., Varani J. Human colon tissue in organ culture: calcium and multi-mineral-induced mucosal differentiation. *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Animal*, 2011, vol. 47, no. 1, pp. 32–38.
 14. Aslam M.N., Bhagavathula N., Paruchuri T., Hu X., Chakrabarty S., Varani J. Growth-inhibitory effects of a mineralized extract from the red marine algae, *Lithothamnion calcareum*, on Ca²⁺-sensitive and Ca²⁺-resistant human colon carcinoma cells. *Cancer Letters*, 2009, vol. 283, no. 2, pp. 186–192.
 15. Büdenbender J., Riebesell U., Form A. Calcification of the Arctic coralline red algae *Lithothamnion glaciale* in response to elevated CO₂. *Marine Ecology Progress Series*, 2011, no. 441, pp. 79–87.
 16. Brandano M., Cornacchia I., Tomassetti L. Global versus regional influence on the carbonate factories of Oligo-Miocene carbonate platforms in the Mediterranean area. *Marine and Petroleum Geology*, 2017, vol. 87, pp. 188–202.
 17. Harley C.-D.G., Anderson K.M., Demes K.W., Jorve J.P., Kordas R.L., Coyle T.A., Graham M.H. Effects of climate change on global seaweed communities. *Journal of Phycology*, 2012, vol. 48, no. 5, pp. 1064–1078.
 18. Ragazzola F., Foster L.C., Form A.U., Büscher J., Hansteen T.H., Fietzke J. Phenotypic plasticity of coralline algae in a high CO₂ world. *Ecology and Evolution*, 2013, vol. 3, no. 10, pp. 3436–3446.
 19. Ragazzola F., Foster L.C., Form A., Anderson P.S.L., Hansteen T.H., Fietzke J. Ocean acidification weakens the structural integrity of coralline algae. *Global Change Biology*, 2012, vol. 18, no. 9, pp. 2804–2812.
 20. Ragazzola F., Foster L.C., Jones C.J., Scott T.B., Fietzke J., Kilburn M.R., Schmidt D.N. Impact of high CO₂ on the geochemistry of the coralline algae *Lithothamnion glaciale*. *Scientific Reports*, 2016, vol. 6, pp. 1–9.
 21. Noisette F., Duong G., Six C., Davoult D., Martin S. Effects of elevated pCO₂ on the metabolism of a temperate rhodolith *Lithothamnion corallioides* grown under different temperatures. *Journal of Phycology*, 2013, vol. 49, no. 4, pp. 746–757.
 22. Muñoz P.T., Sáez C.A., Martínez-Callejas M.B., Flores-Molina M.R., Bastos E., Fonseca A., Gurgel C.F.D., Barufi J.B., Rörlig L., Hall-Spencer J.M., Horta P.A. Short-term interactive effects of increased temperatures and acidification on the calcifying macroalgae *Lithothamnion crispatum* and *Sonderophycus capensis*. *Aquatic Botany*, 2018, vol. 148, pp. 46–52.
 23. Pascelli C., Riul P., Riosmena-Rodríguez R., Scherner F., Nunes M., Hall-Spencer J.M., de Oliveira E.C., Horta P. Seasonal and depth-driven changes in rhodolith bed structure and associated macroalgae off Arvoredo island (southeastern Brazil). *Aquatic Botany*, 2013, vol. 111, pp. 62–65.
 24. Horta P.A., Riul P., Filho G.M.A., Gurgel C.F.D., Berchez F., Nunes J.M.C., Scherner F., Pereira S., Lotufo T., Peres L., Sissini M., Bastos E.O., Rosa J., Munoz P., Martins C., Gouvêa L., Carvalho V., Bergstrom E., Schubert N., Bahia R.G., Rodrigues A.C., Rörlig L., Barufi J.B., Figueiredo M. Rhodoliths in Brazil: Current knowledge and potential impacts of climate change. *Brazilian Journal of Oceanography*, 2016, vol. 64, no. 2, pp. 117–136.
 25. Bosence D., Wilson J. Maerl growth, carbonate production rates and accumulation rates in the NE Atlantic. *Aquatic Conversation: Marine and Freshwater Ecosystems*, 2003, vol. 13, no. 1, pp. 21–31.
 26. Burdett H., Kamenos N.A., Law A. Using coralline algae to understand historic marine cloud cover. *Paleogeography, Paleoclimatology, Paleoecology*, 2011, vol. 302, no. 1–2, pp. 65–70.
 27. Noisette F., Egilisdottir H., Davoult D., Martin S. Physiological responses of three temperate coralline algae from contrasting to near-future ocean acidification. *Journal of Experimental Marine Biology and Ecology*, 2013, vol. 448, pp. 170–187.
 28. Kamenos N.A., Cusack M., Moore P.G. Coralline red algae are global paleothermometers with bi-weekly resolution. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2008, vol. 72, no. 3, pp. 771–779.
 29. Sletten H.R., Gillikin D.P., Halfar J., Andrus C.F.T., Guzmán H.M. Skeletal growth controls on Mg/Ca and P/Ca ratios in tropical Eastern Pacific rhodoliths (coralline red algae). *Chemical Geology*, 2017, vol. 465, pp. 1–10.
 30. Caragnano A., Basso D., Jacob D.E., Storz D., Rodondi G., Benzoni F., Dutrieux E. The coralline red algae *Lithophyllum kotschyianum* f. *affine* as proxy of climate variability in the Yemen coast, Gulf of Aden (NW Indian Ocean). *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 2014, vol. 124, pp. 1–17.
 31. Kravesky-Self S., Richards J.L., Rahmatian M., Fredericq S. Aragonite infill in overgrown conceptacles of coralline *Lithothamnion* spp. (Hapalidiaceae, Hapalidiales, Rhodophyta): new insights in biomineralization and phylomineralogy. *Journal of Phycology*, 2016, vol. 52, no. 2, pp. 161–173.
 32. Cavalcanti G.S., Shukla P., Morris M., Ribeiro B., Foley M., Doane M.P., Thompson C.C., Edwards M.S.,

- Dinsdale E.A., Thompson F.L. Rhodoliths holobionts in a changing ocean: host-microbes interactions mediate coralline algae resilience under ocean acidification. *BMC Genomics*, 2018, vol. 19, no. 1, pp. 701–714.
33. Hofmann L.C., Straub S., Bischof K. Competition between calcifying and noncalcifying temperate marine macroalgae under elevated CO₂ levels. *Marine Ecology Progress Series*, 2012, vol. 464, pp. 89–105.
34. Johnson V.R., Russell B.D., Fabricius K.E., Brownlee C., Hall-Spencer J.M. Temperate and tropical brown macroalgae thrive, despite decalcification, along natural CO₂ gradients. *Global Change Biology*, 2012, vol. 18, no. 9, pp. 2792–2803.
35. Martin S., Castets M.-D., Clavier J. Primary production, respiration and calcification of the temperate free-living coralline algae *Lithothamnion corallioides*. *Aquatic Botany*, 2006, vol. 85, no. 2, pp. 121–128.
36. De Carvalho R.T., Salgado L.T., Filho G.M.A., Leal R.N., Werckmann J., Rossi A.L., Campos A.P.C., Karez C.S., Farina M. Biomineralization of calcium carbonate in the cell wall of *Lithothamnion crispatum* (Hapalidiales, Rhodophyta): correlation between the organic matrix and the mineral phase. *Journal of Phycology*, 2017, vol. 53, no. 3, pp. 642–651.
37. Koch M., Bowes G., Ross C., Zhang X.-H. Climate change and ocean acidification effects on seagrasses and marine macroalgae. *Global Change Biology*, 2013, vol. 19, no. 1, pp. 103–132.
38. Cusack M., Kamenos N.A., Rollion-Bard C., Tricot G. Red coralline algae assessed as marine pH proxies using ¹¹B MAS NMR. *Scientific Reports*, 2015, vol. 5, pp. 1–3.

Поступила 30.04.2019

Принята к печати 24.06.2019