

## O SADRŽAJU MANITA U NEKIM FEOFICEJAMA JADRANA

S. Čmelik i D. Morović

### Uvod

Među šećernim sastojcima smeđih algi znatno mjesto zauzima d-manit. K y l i n<sup>1, 2, 3)</sup> je među prvima kvantitativno određivao ovaj polivalentni alkohol u raznim feoficejama sa švedskih obala. Iza toga slijede brojni radovi, u kojima je pored laminarina, fukozana, alginskih kiselina i drugih šećernih komponenata istraživan i sadržaj manita.

Naročitu pažnju u tom pogledu zaslužuju istraživanja R i c a r d-a<sup>4)</sup>, koji je kod nekih laminarija pratio kretanje količine manita i drugih ugljikohidrata tokom vegetacione periode i proučavao njihov međusobni odnos.

S obzirom na eventualnu mogućnost iskorištavanja manita i drugih šećernih sastojaka u smeđim algama izvršili smo preliminarna istraživanja na raznim vrstama najraširenijih smeđih algi iz Jadranskog mora, da bi dobili približnu sliku o količini manita u njima.

Materijal za ova istraživanja potjecao je najvećim dijelom iz obalne vegetacije Splita, dok je od dubinskih vrsta ispitano samo nekoliko.

Dru A. E r c e g o v i ć u, koji je odredio sve istražene alge, zahvaljujemo ovdje najsrdačnije.

### EKSPERIMENTALNI DIO

#### Općenito o metodici određivanja manita

Najveći dio određivanja manita u algama izvršen je optičkim metodama. Vodena otopina samog manita slabo je optički aktivna, ali u prisutnosti mekih spojeva, kao arsenaste kiseline, borne kiseline i t. d. jako zakreće ravninu polarizirane svjetlosti. Ako je težinski odnos između koncentracije arsenaste kiseline i manita konstantan ili se kreće u dopuštenim granicama pogreške, onda su skretanja proporcijalna sa koncentracijom manita. B a d r e a u<sup>5)</sup> je na temelju ove pojave izradio metodu koju su O b a t o n<sup>6)</sup> i R i c a r d<sup>4)</sup> upotrijebili u svojim istraživanjima. S k r o s n i k o v a<sup>7)</sup> se je također poslužila ovom metodom, dok bornu kiselinu ne smatra podesnom za određivanje, budući da se skretanje otopine manit-bornu kiselina mijenja promjenom koncentracije jedne ili druge komponente.

Nezgodna je strana optičke metode u tome, što zahtijeva prethodno uklanjanje svih ostalih tvari, koje bi mogle utjecati na optičku aktivnost. Ovo uklanjanje nije uvijek moguće provesti u potpunosti, pa uslijed toga dolazi do znatnog kolebanja u rezultatima.

Drugu metodu izradio je Smith<sup>8)</sup> primjenivši činjenicu, da polihidroksilni alkoholi u alkalnoj otopini sprječavaju taloženje bakrenog hidroksida. Kod jodometrijske titracije neistaloženog bakra po ovoj metodi ne postoji direktan odnos između oslobođenog joda i količine manita, pa se on mora odrediti na temelju jedne empirijske tabele. Veliki broj raznih tvari u algama, koje sa bakrom također tvore topive komplekse, čine ovaj postupak nepouzdanim.

Kod vlastitog ispitivanja upotrijebili smo metodu, koja je omogućila određivanje manita gravimetrijskim putem u obliku tribenzilidenskog derivata. Ovaj je spoj teško topiv u vodi, alkoholu i eteru i stoga vrlo prikladan za gravimetrijska određivanja. Hass i Hill<sup>9)</sup> dokazali su na taj način manit u algama *Pelvetia canaliculata*, *Ascophyllum nodosum*, *Fucus serratus* i *Laminaria digitata*, ali ne navode kvantitativnih podataka.

### Opis metode

Potpuno osušene i pulverizirane alge (15—25 g) ekstrahirane su sa 90% alkoholom u Soxhletovu aparatu kroz 24 sata. Paralelnim pokusima utvrdili smo, da kroz to vrijeme sav manit pređe u alkoholnu otopinu. Alkohol je zatim predestiliran na vodenoj kupelji, a otopina kvantitativno prenesena u Erlenmeyerovu bočicu sa ubrušenim čepom (100 ccm), te uz pomoć vakuuma isparena do suha. Potpuno osušenom ekstraktu dodano je 2—3 ccm konc. HCl i 2—3 ccm svježe predestiliranog benzaldehida. Reakcijona smjesa je uz češće potresivanje ostavljena da stoji 10—12 sati. Ako je voda potpuno isparena, onda u roku od nekoliko sati kondenzira sav manit sa benzaldehidom.

Kondenzacioni produkt, koji obično tvori čvrstu masu, razmekša se sa vodom i filtrira, zatim ispere vodom, da se odstrani NaCl, te konačno sa alkoholom i sa eterom, koji otapaju fukoksantin i ostale boje. Na ovaj način dobiveni tribenzilidenmanit sivkasto je bijele boje i tali se kod 218—220°C.

Nakon prekrystalizacije iz benzola uz dodatak malo aktivnog ugljena tvar je sniježno bijele boje i tali se kod 221—222°C.

Tribenzilidenmanit iz algi ne pokazuje depresije tališta sa kondenzacionim produktom dobivenim iz čistog manita i benzaldehida.

Kod potpuno ispravnog rada nije ponovnim obrađivanjem isparenih matičnica uspjelo dobiti daljnje količine tribenzilidenmanita. U tabelama prikazani rezultati predstavljaju aritmetičku sredinu od najmanje tri analize. Razlike u pojedinim rezultatima sa istim materijalom iznosile su u prosjeku 0,1—0,15%.

## DISKUSIJA

Najveći dio istraženih vrsta nije do sada bio ispitan u pogledu sadržaja manita. Budući da količina manita u algama jako koleba tokom godine, smatrali smo potrebnim izvršiti preliminarnu analizu pojedinih vrsta u raznim mjesecima godine.

### Tabela I

Sadržaj manita kod vrste *Cystoseira abrotanifolia*  
Mannitgehalt bei der Art *Cystoseira abrotanifolia*

Br. No.	Nalazište Fundort	Mjesec Monat	% manita na suhu tvar Mannitgehalt in der Tro- ckensubst.
1	Okolice Splita Umgebung von Split	siječanj Jänner	4,74
2	"	veljača Februar	3,36
3	"	travanj April	3,19
4	"	svibanj Mai	3,52
5	"	srpanj Juli	1,55
6	Lapad (Dubrovnik)	rujan September	4,05
7	"	listopad Oktober	3,12
8	"	prosinac Dezember	4,95

Iz tabele I. vidimo da vrsta *Cystoseira abrotanifolia* najveću količinu manita sadrži u decembru (4,95%). Tokom januara, februara i marta postotak manita u stalnom je opadanju, dočim u maju opažamo opet znatan porast. Značajno je, da idućeg mjeseca slijedi opet opadanje, a za njim u decembru porast do maksimuma. Tokom godine dolazi, dakle, više puta do opadanja i ponovnog porasta količine manita kod ove vrste. (Slična kolebanja našao je Ricard kod vrste *Laminaria saccharina*, samo sa razlikom da maksimalan i minimalan sadržaj padaju u sasvim drugim mjesecima).

**Tabela II**

Sadržaj manita kod vrste *Cystoseira barbata*  
Mannitgehalt bei der Art *Cystoseira barbata*

Br. No.	Nalazište Fundort	Mjesec Monat	% manita na suhu tvar Manitgehalt in der Trockensubstanz	Primjedba Bemerkung
1	Okolica Splita Umgebung von Split	veljača Februar	4,82	
2	"	srpanj Juli	4,16	
3	"	rujan September	1,85	
4	"	"	1,23	mladi dijelovi junge Teile
5	"	listopad Oktober	1,40	
6	"	studeni November	3,58	stariji dijelovi alte Teile
7	"	prosinac Dezember	4,94	
8	"	"	3,44	mladi dijelovi junge Teile

**Tabela III**

Sadržaj manita kod vrste *Cystoseira amentacea*  
Mannitgehalt bei der Art *Cystoseira amentacea*

Br. No.	Nalazište Fundort	Mjesec Monat	% manita na suhu tvar Manitgehalt in der Trockensubstanz
1	Okolica Splita Umgebung von Split	veljača Februar	0,77
2	"	svibanj Mai	3,12
3	"	srpanj Juli	5,12
4	"	prosinac Dezember	5,17



Zanimljivo je da vrsti *Cystoseira abrotanifolia* srodna vrsta *Cystoseira barbata* pokazuje potpuno drukčije kolebanje u sadržaju manita. Ona kao i prijašnja pokazuje maksimum u decembru, ali nema minimum u julu, nego u oktobru.

Iz roda *Cystoseira* istražili smo još jednu vrst, koja još nije točno određena te po navodima Ercegovića (usmeno saopćenje) spada u grupu, koju Hauck obuhvaća imenom *Cystoseira amentacea*. Za spomenutu vrstu imademo podatke samo iz četiri mjeseca. Iz rezultata prikazanih u tabeli III. vidimo, da i ova vrsta sadrži maksimalnu količinu manita u decembru. Najmanji postotak nađen je međutim u februaru. Dakle, dok je opadanje količine manita kod prijašnje dvije vrste lagano i postepeno, kod ove je vrste vrlo naglo.

Tabela IV

Sadržaj manita kod vrste *Sargassum linifolium*  
Mannitgehalt bei der Art *Sargassum linifolium*

Br. No.	Nalazište Fundort	Mjesec Monat	% manita na suhu tvar Mannitgehalt in der Trockensubstanz
1	Okolica Splita Umgebung von Split	veljača Februar	3,67
2	"	svibanj Mai	1,37
3	"	lipanj Juni	0,94
4	"	srpanj Juli	0,81
5	"	kolovoz August	3,99
6	"	rujan September	4,57
7	"	prosinač Dezember	4,72

Iz navedenog zaključujemo, da unutar vrlo srodnih vrsta, koje rastu pod istim uslovima postoje velike individualne razlike u sposobnosti izgrađivanja manita.

Iz obalne vegetacije, u kojoj tri navedene vrste sačinjavaju glavninu, uzeli smo za naša istraživanja još jednu vrst i to iz roda *Sargassum*. Radi se o ponešto zakržljaloj formi vrste *S. linifolium*. (Ovu smo vrstu odabrali radi lake pristupačnosti u svako doba godine). Zanimljivo je da i ova vrsta sadrži najveći

postotak manita u decembru, dok su najmanje količine utvrđene u julu i to kada *C. barbata* i *C. amantacea* sadrže znatne količine manita. Za ovu je vrstu značajno i to, da smo u razmaku od jednog mjeseca (od jula do augusta) dobili nagli skok od 0,81 na 4,09%. Ovako nagli porast količine manita nismo kod drugih vrsta mogli utvrditi.

Tabela V

Sadržaj manita u raznim vrstama feoficeja  
Mannitgehalt in verschiedenen Braunalgen

Vrsta alge Algennart	Nalazište Fundort	Mjesec Monat	Dubina Tiefe	% manita na suhu tvar Mannitgehalt in der Trocken- substanz
<i>Laminaria Rodríguezii</i>	Između o. Visa i o. Palagruža Zwischen I. Vis und I. Palagruža	travanj April	150 m	4,54
"	"	rujan September	150 m	4,47
<i>Sargassum Hornschuchii</i>	Brak Jabuka Bank Jabuka	srpanj Juli	6 m	4,50
<i>Zanardinia collaris</i>	Otok Vis Insel Vis	svibanj Mai	60 m	3,26
"	"	srpanj Juli	"	3,38
<i>Dictyopteris polypodioideae</i>	Okolica Splita Umgebung von Split	kolovoz August	1 m	2,67
<i>Fucus virsoideae</i>	Kaštelanski zaljev Bucht von Kaštela	lipanj Juni	0,5 m	2,05
<i>Pedinia pavonia</i>	Otok Lastovo Insel Lastovo	lipanj Juni	1 m	1,12

Među istraženim dubinskim algama treba spomenuti vrstu *Laminaria Rodríguezii*. Kod nje nađena količina manita razmjerno je mala u odnosu prema sadržaju manita u drugim vrstama laminarija Tako je na pr Ricard<sup>4</sup> kod vrste *L. flexicaulis* našao kao maksimalnu količinu 25,7% i minimalnu 6,5%, a kod vrste *L. saccharina* 25,7% i min. 2—3%. Prema njegovim nalazima maksimalne i minimalne količine padaju u iste mjesec tj. u jul i februar. Nisowkin i Skrosnikova<sup>10</sup>) našli su također u laminarijama veće količine manita, te navode srednje

vrijednosti za slijedeće vrste: *Laminaria saccharina* 10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, *Laminaria digitata* 7—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub> i *Laminaria dumarystica* 7—10<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Među dubinskim vrstama nalazimo u tabeli V. još i podatke za vrste *Sargassum hornschurchii* i *Zanardinia collaris*. Ova druga vrsta roda *Sargassum* jako se razlikuje u sadržaju manita od prije opisane vrste. U mjesecu julu, kada *S. linifolium* sadrži minimalni postotak manita kod vrste *S. Hornschurchii* utvrđena je velika količina.

Među algama obalne vegetacije istražili smo još neke vrste, za koje vrijednosti navodimo u tabeli V. Naši se podaci dosta razilaze sa nalazima Ricarda<sup>4</sup>), što se može objasniti i time, što naši uzorci nisu ubrani u isto doba godine. Tako je navedeni autor kod otoka Jersey kod vrste *Dictyopteris polypodioides* u septembru našao 6,1<sup>0</sup>/<sub>0</sub> manita, dok smo mi za tu vrstu u augustu uspjeli dokazati samo 2,67<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Za vrstu *Padina povonia* isti navodi za septembar 3,3<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, a mi smo u istoj vrsti za juni našli 1,12<sup>0</sup>/<sub>0</sub>. Od roda *Fucus* u Jadranu dolazi samo *F. virsoides*. Prema našim analizama ova vrsta je u junu sadržavala 2,05<sup>0</sup>/<sub>0</sub>, koji je postotak obzirom na atlantske vrste vrlo malen.

Izgleda, da je prisustvo manita ograničeno samo na smeđe alge. Mi smo na isti način istražili i nekoliko vrsta rodoficeja i kloroficeja, ali nismo uspjeli dokazati prisustvo manita.

Uporedimo li naše rezultate sa analizama drugih autora, vidjeti ćemo, da su feoficeje iz Atlantika kao i iz Sjevernih mora znatno bogatije manitom od vrsta iz Jadranskog mora. Za Sredozemno more nismo našli nikakovih podataka, koje bi mogli usporediti. Možda će kod upotpunjavanja ovih istraživanja biti moguće dokazati nešto veći sadržaj manita, nego što je nađeno u ovim preliminarnim istraživanjima, ali vjerojatno te razlike ne će biti znatne. To se već može zaključiti iz istraživanja, koja su izvršena na vrstama *Cystoseira abrotanifolia* i *C. barbata*.

#### ZAKLJUČAK

Na temelju izvršenih istraživanja razabire se, da je kvantitativno određivanje manita u algama moguće izvršiti bez upotrebe optičkih metoda i to gravimetrijskim putem, kondenzacijom manita sa benzaldehidom u teško topivi tribenzilidenski derivat.

Istraživanjem srodnih vrsta iz roda *Cystoseira*, koje rastu pod istim uslovima, utvrđeno je, da postoje velike individualne razlike u sposobnosti izgrađivanja manita. Skoro sve vrste sadrže maksimalnu količinu manita u zimskim mjesecima, dočim minimalni sadržaj pada u različite mjesece.

U poredenju sa feoficejama iz drugih mora, naročito sjevernih, jadranske vrste se razlikuju znatno nižim sadržajem manita.

Istraživanjem nekih vrsta crvenih i zelenih algi nije uspjelo dokazati prisutnost manita.

#### LITERATURA

- 1) K y l i n, H.: Z. physiol. Chem., 83, 172 (1913).
- 2) K y l i n, H.: Ibidem, 94, 337 (1915).
- 3) K y l i n, H.: Ibidem, 101, 236 (1918).
- 4) R i c a r d, P.: Ann. de l'Inst. oceanographique, 8 (1930).
- 5) B a d r e a u, J.: J. Pharm. Chim., 24, 12 (1921).
- 6) O b a t o n, F.: Rev. gen. Bot., 41, 282 (1929).
- 7) S k r o s n i k o v a, N.: Trudji arhang. vod. nauč.-isled. inst., 146, (1938).
- 8) S m i t: Z. anal. Chem., 53, 473 (1914).
- 9) H a a s, P., Hill T. G.: Biochem. J., 23, 1005 (1929).
- 10) N i s o w k i n, W., S k r o s n i k o v a K.: Trudi VI. vsesojuz. Mend. sjezda po teor. i prikl. him., 2, 782 (1935).

INSTITUT ZA OCEANOGRAFIJU

I RIBARSTVO F.N.R.J.

SPLIT

Primljeno 10. veljače 1950.

#### ZUSAMMENFASSUNG

##### Über den Mannitgehalt in einigen adriatischen Algen

von

S. Čmelik und D. Morović

In der vorliegenden Arbeit wurden verschiedene adriatische Braunalgen zum ersten Male auf ihren Mannitgehalt untersucht. Zum Unterschiede von den bisherigen optischen Bestimmungsmethoden wurde Mannit gravimetrisch bestimmt. Die trockenen Algen wurden mit 90%-igen Alkohol extrahiert, der alkoholische Auszug eingedampft und mit HCl und Benzaldehyd versetzt. Nach einigen Stunden scheidet sich die Kondensationsverbindung vom Mannit und Benzaldehyd, das sog. Tribenzylidenmannit quantitativ aus. Der Niederschlag wurde abfiltriert, von Verunreinigungen (Farbstoffe usw.) durch Auswaschen mit Alkohol und Aether befreit, getrocknet und gewogen. Das Gelingen der quantitativen Kondensation ist durch völligen Ausschluss von Wasser bedingt.

Es wurden einige Cystoseira-Gattungen in verschiedenen Jahreszeiten untersucht. Dabei konnte festgestellt werden, dass auch bei nahe verwandten Gattungen der kleinste Gehalt an Mannit in verschiedene Monate fällt. Der Höchstgehalt wurde während der Wintermonate beobachtet.

Im allgemeinen zeigen die adriatischen Braunalgen einen geringeren Mannitgehalt, als diejenigen der atlantischen Küsten. Für das Mittelmeer konnten keine Angaben gefunden werden.

Beim Prüfen einiger Grün- und Rotalgen wurde ein Mannitgehalt nicht beobachtet.

INSTITUT FÜR OZEANOGRAPHIE

UND SEEFISCHEREI,

SPLIT, KROATIEN

Eingegangen am 10. Februar 1950.