

ACTA ADRIATICA

INSTITUT ZA OCEANOGRAFIJU I RIBARSTVO U SPLITU
FNR JUGOSLAVIJE

Vol. III. No. 6

O SADRŽAJU JODA U NEKIM JADRANSKIM ALGAMA

S. Čmelik



SPLIT 1948

O SADRŽAJU JODA U NEKIM JADRANSKIM ALGAMA

Stjepan Čmelik

(Institut za oceanografiju i ribarstvo, Split)

UVOD

Istraživanja o prisustvu joda u morskim algama predstavljaju danas vrlo opsežnu literaturu. Gotovo u svim svjetskim morima izvršena su brojna kvalitativna i kvantitativna ispitivanja na raznim vrstama smeđih, crvenih i zelenih algi. Naročito dobro su istražene alge Atlantika i njegovih ogranaka (Kyllin, Dangeard, Freundler, Molisch), Pacifika (Cameron, Pentegov, Okuda, Eto, Masuda, Tang,) i sjevernih mora (Zinova, Trofimov, Muravjev). Sredozemno more i njegovi ogranci istraženi su razmjerno malo u pogledu algi. Osim radova Averkijeva¹⁾, Komarovskog²⁾, Opotskog³⁾ i dr. iz Crnog mora, spominju se u literaturi samo još radovi Scurtia⁴⁾, koji je određivao jod u algama Napuljskog zaliva. U Jadranskom moru prva istraživanja u tome smislu izvršila je Z. Klas⁵⁾. Ona je kvalitativno ispitala preko pedeset vrsta algi i samo u jednoj od njih uspjela dokazati jod. Obzirom na poznatu činjenicu, da je jod prisutan gotovo u svakoj algi, makar i u vrlo maloj količini, zanimalo me preispitati ove navode, jer bi, u slučaju njihove točnosti, bilo zanimljivo saznati, zašto su jadranske alge tako oskudne jodom.

U ovome radu istraženo je oko šezdeset vrsta različitih algi, sabranih najvećim dijelom u srednjedalmatinskom području, a samo manjim dijelom u južnom Jadranu. Među njima se nalazi tridesetak vrsta, koje je istražila Z. Klas sa negativnim rezultatom, izuzevši vrstu *Cladostephus verticillatus*. Među istraženima nalazi se izvjesni broj vrsta, koje su specifične za Mediteran, te su ovom zgodom prvi put ispitanе u pogledu sadržaja joda. Neke vrste nisu u sistematskom pogledu sasvim točno određene. Njihovo je određivanje još u toku, pa su one u ovome

radu samo privremeno označene raznim znakovima dodanim imenu njihova roda.

Dr. u A. Ercegoviću, koji je sve alge odredio i time mnogo doprinio uspjehu ovoga rada, zahvaljujem na ovome mjestu najsrdačnije.

EKSPERIMENTALNI DIO

Općenito

Većina starijih metoda za određivanje joda u algama temeljile su se na spaljivanju u otvorenim posudama. Iz preostalog pepela izlučivan je jod u elementarnom stanju, te određivan titrimetrijski ili kolorimetrijski. Pomoću ovih metoda moglo se je obuhvatiti samo anorganski dio joda, pošto se organski dio kod žarenja izgubio. Osim toga se i kod duljeg žarenja gubi jedan dio anorganskog joda, jer jodidi iznad 680 C hlape.

Metode talenja davale su znatno bolje rezultate, ali, kako se kasnije utvrdilo, još uvijek ne potpuno točne. Organski jodni spojevi u algama, kako je to Masuda⁶⁾ ustanovio, vrlo su labilni, te se već kod temperatura iznad 100 C djelomično ili potpuno raspadaju. Raščinjavanje algi suhim putem donosi često dosta velike gubitke.

Glavni dio analiza u ovome radu izvršen je po metodama spaljivanja i suhog raščinjavanja. Istom pri koncu ovih radova uspjelo je nabaviti aparaturu, koja omogućuje postizavanje još točnijih rezultata putem mokre mineralizacije u zatvorenom sistemu. Radi manjka izvjesnih kemikalija nije bilo moguće sve uzorke ispitati po ovoj metodi.

Pripremanje uzoraka

Za sva istraživanja upotrebljene su potpuno suhe i pulverizirane alge. Svježe biljke, sa kojih se je ocijedila morska voda, malo su proprane običnom vodom, te sušene prvo na zraku, a zatim u sušioniku kod 65—70 C. Još tople alge samljevene su i fino pulverizirane, te spremljene u boce.

Mnogi autori kao Okuda i Eto⁷⁾ preporučuju, da se za određivanje joda upotrebljava svježi materijal, radi sprečavanja eventualnih gubitaka sušenjem. Freundler, Menager i Laurent⁸⁾ navode, da ovi gubici mogu biti vrlo

veliki i da mogu doseći 50% ukupnog joda. Kl a s⁵⁾ istoj tako smatra, da je neuputno raditi sa suhim algama, navodeći, da suhim materijalom nije bilo moguće postići pozitivne reakcije na jod.

U primjeni opisanog načina sušenja nije utvrđeno, da bi dolazilo do gubitaka u sadržini joda. Bruevič, Trofimov i Hartman⁹⁾ koji su vršili paralelna istraživanja na osušenom i u formalinu konzerviranom svježem materijalu, našli su samo male razlike u sadržini joda.

U priređenom osušenom materijalu određena je vlaga sušenjem kod 105 C do konstantne težine.

Određivanje joda spaljivanjem

Oko 5 g. suhe i pulverizirane alge spaljivano je u električnoj peći u dva navrata. Najprije je materijal držan kod slabo crvenog žara tako dugo, dok se sva organska tvar nije pougljenila. Dobiveni proizvod sagorijevanja digeriran je vodom, filtriran i ponovo spaljivan kod temperature 800—900 C. Pepeo, koji više nije sadržavao čestice ugljena, ponovno je obrađivan vodom i filtriran. Spojeni filtrati zakiseljeni su sa 10 ccm. 5%-ne sumporne kiseline, a zatim je dodavanjem 5 ccm. 1%-tne otopine natrijeva nitrata izlučen jod. U lijevku za odjeljivanje izmućkan je izlučeni jod ugljikovim tetrakloridom. Nakon ispiranja jodne otopine destiliranom vodom titriran je jod sa n/100 natrijevim tiosulfatom.

Kod svih spaljivanja nastojalo se raditi pod istim uslovima, da razlike u rezultatima ne bi bile odviše velike. To je naročito važno za prvu fazu spaljivanja, jer su kod nje gubici na jodu najveći.

Suha mineralizacija

Da bi se spriječio gubitak joda kod mineralizacije, vrši se razaranje organske tvari uz prisustvo velikog suviška alkalija. Fellenberg¹⁰⁾ u tu svrhu upotrebljava smjesu od 5 dijelova kalijeve karbonata, 5 g. natrijeve karbonata i 3 g. kalijeve nitrata, a sličnu smjesu upotrebljavaju Rasmussen i Bjeresø¹¹⁾. Suho talenje na ovaj način još uvijek ne isključuje veće gubitke joda, do kojih dolazi kod zagrijavanja smjese pulverizirane alge i alkalija. Radi toga Schulek¹²⁾ preporučuje, da se materijal najprije natopi koncentrovanom otopinom kalijeve lužine, a onda istom tali. Iz alkalijskog jodida, nastaje

log mineralizacijom, oslobodi se pomoću sumporne kiseline jodovodik i dodatkom broma ili kalijevog permanganata oksidira u jodnu kiselinu. Nakon uklanjanja suviška oksidansa titrira se uz dodatak kalijeve jodida izlučeni jod.

Oksidacijom jodovodika u jodnu kiselinu povećava se osjetljivost metode, budući, da jedan ekvivalent jodne kiseline osobađa šest akvivalenata joda.

Kod oksidacije bromom potrebno je naročitu brigu posvetiti uklanjanju suvišnog broma, jer kod zaostatka najmanjih količina dolazi do velikih razlika u rezultatima. To se dešava naročito u slučajevima, ako otopina sadrži male količine koloidalno otopljenih tvari. Brom se tada adsorbira za čestice, pa ga je i kuhanjem vrlo teško ukloniti.

Kod istraživanja u ovome radu upotrebljen je slijedeći postupak: Oko 1 g. pulverizirane alge pomiješano je u niklenom lončiću sa 2, 5 g. granulirane kalijeve lužine, k tome dodano 3 ccm. vode i dobro promiješano staklenim štapićem. Ova smjesa isparavala se lagano na grijaćoj ploči. Prije nego što se smjesa potpuno osušila, doda se 1 g. kalijeve karbonata, promiješa i lagano grije na običnom plameniku. Treba paziti, da sadržaj lončića ne počne gorjeti. Nakon 10—15 minuta žari se smjesu kratko vrijeme kod potpuno otvorenog plamena, pri čemu ona posivi. Nakon ohlađenja izluži se talinu vrućom vodom i filtrira. Filtrat se uz metiloranž neutralizira sa 20%-tnom sumpornom kiselinom i nakon prelaza doda još 2—3 kapi kiseline u suvišku. Sada se dodaje kap po kap svježe spremljene bromne vode sve dotle, dok se otopina ne odboji. Tekućinu se kuha 5—10 minuta radi uklanjanja suvišnog broma, a nakon ohlađenja posljednje ostatke broma veže dodavanjem 0,6 ccm. 5%-tne otopine fenola. U tekućinu se zatim ctipetira 5 ccm. fosforne kiseline (25%), doda 0,2 g. kalijeve jodida, i poslije nekoliko minuta titrira sa $n/100 \text{ Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ uz škrob kao indikator.

Mokra mineralizacija

Određivanje joda putem mokre mineralizacije u zatvorenom sistemu, koji se sastojao iz jednog modificiranog Corleis-ova aparata i apsorpcionih naprava, uveo je Pfeifer, upotrebivši pri tome perhidrol i sumpornu kiselinu. Ovu metodu upotrebili su Brujevič, Trofimov i Hartman⁹⁾ kod

ispitivanja bjelomorskih algi. Uspoređujući dobivene rezultate konstatiraju ovi autori, da je količina joda kod primjene Pfeife-rove metode redovito manja, nego kod određivanja putem spaljivanja. Po njihovom mišljenju, do ovih razlika dolazi uslijed gubitka hlapivih produkata kod mineralizacije.

Mnogo prikladniju aparaturu za mokru mineralizaciju konstruirao je Leiper¹³⁾, koji za razaranje organske tvari upotrebljava kromsumpornu kiselinu i cerisulfat kao katalizator. Nakon izvršene mineralizacije reducira se jod pomoću natrijevog arsenita u elementarno stanje i destilira sa vodenom parom u vakuumu i hvata u apsorpcione predloške sa natrijevom lužinom. U predlošcima se jod određuje oksidacijom, bromom i titracijom sa n/100 natrijevim tiosulfatom, kao što je opisano kod suhe mineralizacije.

Kod primjene Leiper-ove metode za određivanje joda u algama zapazio sam izvjesne poteškoće. Alge obično sadrže znatne količine klorida, iz kojih se kod mineralizacije oslobađa elementarni klor. Ako se taj klor ne ukloni, on destilira sa jodom u predloške, stvarajući sa natrijevom lužinom natrijev hipohlorit, koji jako utječe na rezultat, budući da poput jodata izlučuje jod iz jodida. Kod uklanjanja klora zagrijavanjem dolazilo je opet do gubitaka, jer su u izvjesnim slučajevima dobiveni niži rezultati, nego po metodi spaljivanja. Pored toga nije još točno proučeno, da li bromidi, kojih u algama također ima, ne predstavlja možda neku smetnju. Koliko se je ova metoda pokazala prikladnom za određivanje joda u drugom biološkom materijalu, trebat će možda za ispitivanje algi izvršiti neke izmjene.

DISKUSIJA

Kao što se iz tabela I, II i III vidi, kod određivanja joda spaljivanjem postignuti su najniži rezultati, što je razumljivo, jer se kod spaljivanja raspadaju organski jodni spojevi. Radi toga se sa dosta vjerojatnosti može pretpostaviti, da ovom metodom obuhvaćena količina joda predstavlja anorganski dio joda u algama. Dosljedno tome, razlika između rezultata, dobivenih spaljivanjem, i rezultata mokre mineralizacije, odnosno suhog talenja, predstavljala bi organski dio joda. Ta je razlika

Tabela I.

Tafel I.

| Vrsta alge Algensorte | Nalazište i mjesec Fundort und Monat | Dubina — Tiefe | Sadržaj joda u ‰ na suhu tvar. Jodgehalt in ‰ auf Trockensub- stanz berechnet | | |
|---|--|-------------------|---|--|--|
| | | | Metoda spaljivanja Veraschungs- methode | Metoda talenja Troeken- schmelze | Metoda po Leipertu Verfahren nach Leipert |
| <i>Cystoseira barbata</i> | Okolica Splita Umgebung von Split veljača-Februar | 1 m. | 0,0154 | — | 0,0159 |
| <i>Cystoseira abrotanifolia</i> | Okolica Splita Umgebung von Split siječanj-Jänner | " | 0,0269 | 0,0392 | 0,0364 |
| <i>Cystoseira discors</i> | Kaštelanski zaljev — Bucht von Kaštela kolovez-August | 15 m. | 0,0214 | 0,0381 | — |
| <i>Cystoseira corniculata</i> | Dubrovnik rujan-September | — | 0,0092 | — | — |
| <i>Cystoseira crinita</i> | Otok Svetac Insel Svetac srpanj-Juli | 1 m. | 0,0037 | 0,0172 | — |
| <i>Cystoseira spinosa (?) (talasi)</i> | Otok Šolta Insel Šolta srpanj-Juli | — | 0,0392 | 0,054 | — |
| <i>Cystoseira grupa amentacea species a</i> | Okolica Splita Umgebung von Split svibanj-Mai | 1 m. | 0,0228 | 0,0416 | 0,0441 |
| <i>Cystoseira grupa amentacea species b</i> | Otok Šolta Insel Šolta lipanj-Juni | — | 0,005 | 0,0081 | — |

| Vrsta alge Algensorte | Nalazište i mjesec Fundort und Monat | Dubina — Tiefe | Sadržaj joda u % na suhu tvar. Jodgehalt in % auf Trockensub- stanz berechnet | | |
|--|--|--------------------------|---|--|--|
| | | | Metoda spaljivanja Veraschungs- methode | Metoda talenja Trocken- schmelze | Metoda po Leipertu Verfahren nach Leipert |
| <i>Cystoseira</i> grupa <i>amentacea</i> species c | Brak Jabuka Bank Jabuka listopad-Oktobar | 6 m. | — | 0,0841 | — |
| <i>Cystoseira</i> grupa <i>amentacea</i> species d | Otok Jabuka Insel Jabuka srpanj-Juli | uz obalu am Strand | — | 0,0139 | — |
| <i>Dictyota</i> <i>dichotoma</i> | Splitska luka Hafen von Split travanj-april | 0.5 m. | 0,0088 | 0,0183 | — |
| <i>Dilophus</i> sp. | Komiža, otok Vis Komiža, Insel Vis kolovoz-August | uz obalu am Strand | 0,0191 | — | 0,0212 |
| <i>Fucus</i> <i>virisoides</i> | Kaštelanski zaljev — Bucht von Kaštela kolovoz-August | " | 0,005 | 0,0215 | — |
| <i>Dictyopteris</i> <i>polypodioides</i> | Okolice Splita Umgebung von Split listopad-Oktobar | 1 m. | 0,0067 | — | — |
| <i>Punctaria</i> <i>latifolia</i> | Splitska luka Hafen von Split svibanj-Mai | — | 0,109 | 0,139 | 0,154 |
| <i>Scytosiphon</i> <i>lomentarius</i> | Okolice Splita Umgebung von Split svibanj-Mai | uz obalu am Strand | 0,0158 | — | — |
| <i>Sargassum</i> <i>Hornschuchii</i> | Brak Jabuka Bank Jabuka listopad-Oktobar | 6 m. | 0,0354 | — | — |

| Vrsta alge Algensorte | Nalazište i mjesec Fundort und Monat | Dubina — Tiefe | Sadržaj joda u % na suhu tvar. Jodgehalt in % auf Trockensubstanz berechnet | | |
|---------------------------------------|---|----------------|--|--|--|
| | | | Metoda spaljivanja Veraschungs- methode | Metoda talenja Trocken- schmelze | Metoda po Leipertu Verfahren nach Leipert |
| <i>Sargassum linifolium</i> | Okolica Splita Umgebung von Split veljača-Februar | 1 m. | 0,215 | — | 0,193 |
| <i>Laminaria Rodríguezii</i> | Između otoka Visa i Palagruže Zwischen Insel Vis und Insel Palagruž | cca 150 m. | 0,517 | 0,613 | 0,653 |
| <i>Cladostephus verticillatus</i> | Kaštelanski zaljev — Bucht von Kaštela kolovoz-August | 0,5 m. | 0,1903 | 0,1766 | 0,2209 |
| <i>Padina pavonia</i> | Otok Lastovo Insel Lastovo listopad-Oktobar | 1 m. | 0,0104 | 0,0225 | — |
| <i>Sphacellaria scoparia</i> | Otok Vis Insel Vis kolovoz-august | " | 0,0631 | 0,0868 | 0,110 |
| <i>Stilophora rhizoides</i> | Otok Brusnik Insel Brusnik lipanj-Juni | — | 0,019 | 0,019 | — |
| <i>Arthrocladia villosa</i> | — " — | — | — | 0,0434 | 0,0264 |
| <i>Zanardinia collaris</i> | Barjaci, otok Vis Barjaci, Insel Vis srpanj-Juli | cca 60 m. | 0,0369 | 0,0544 | 0,064 |
| <i>Colpomenia sinuosa</i> | Okolica Splita Umgebung von Split lipanj-Juni | 1 m. | 0,0154 | — | — |

Tabela II.

Tafel II.

| Vrsta alge Algensorte | Nalazište i mjesec Fundort und Monat | Dubina — Tiefe | Sadržaj joda u % na suhu tvar. Jodgehalt in % auf Trockensub- stanz berechnet | | |
|---------------------------------|---|--------------------------|---|--|--|
| | | | Metoda spaljivanja Veraschungs- methode | Metoda talenja Trocken- schmelze | Metoda po Leipertu Verfahren nach Leipert |
| <i>Chrysimenia uvaria</i> | Otok Jabuka Insel Jabuka lipanj-Juni | cca 70 m. | 0,0172 | 0,0386 | — |
| <i>Vidalia volubilis</i> | Kaštelanski zaljev — Bucht von Kaštela ožujak-Marz | cca 40 m. | 0,163 | — | 0,170 |
| <i>Phyllophora nervosa</i> | Otok Jabuka Insel Jabuka lipanj-Juni | cca 60 m. | 0,231 | 0,251 | 0,311 |
| <i>Peisonelia rubra</i> | — „ — | 120 m. | 0,0045 | — | — |
| <i>Aeodes marginata</i> | — „ — | „ | 0,0108 | 0,0436 | — |
| <i>Laurentia obtusata</i> | Otok Lastovo Insel Lastovo rujan-September | 1 m. | 0,0538 | 0,1259 | — |
| <i>Gelidium corneum</i> | Komiža, o. Vis Komiža auf Insel Vis kolovoz-August | uz obalu am Strand | 0,0353 | — | 0,0386 |
| <i>Spyridia filamentosa</i> | Okolica Splita Umgebung von Split kolovoz-August | „ | 0,009 | — | — |

| Vrsta alge Algensorte | Nalazište i mjesec Fundort und Monat | Dubina — Tiefe | Sadržaj joda u ‰ na suhu tvar. Jodgehalt in ‰ auf Trockensub- stanz berechnet | | |
|--|---|---|---|--|--|
| | | | Metoda spajivanja Veraschungs- methode | Metoda talenja Trocken- schmelze | Metoda po Leipertu Verfahren nach Leipert |
| <i>Lyagora viscida</i> | Otok Jabuka Insel Jabuka lipanj-Juni | uz obalu am Strand | 0,0014 | 0,0112 | — |
| <i>Hypnea muscihormis</i> | Okolica Splita Umgebung von Split kolovoz-August | " | 0,002 | 0,0017 | — |
| <i>Rhodymenia bifida</i> | Otok Brač Insel Brač rujan-September | 40 m. | 0,0173 | — | 0,103 |
| <i>Bangia fuscopurpurea</i> | Splitska luka Hafen von Split svibanj-Mai | ispod raz. vode unter dem Meeresspiegel | 0,0015 | — | — |
| <i>Wrangelia penicillata</i> | Kaštelanski zaljev — Bucht von Kaštela lipanj-Juni | cca 1 m. | 0,347 | — | 0,527 |
| <i>Sphaerococcus ccronopifolius</i> (?) | Otok Jabuka Insel Jabuka listopad-Oktober | 60 m. | 0,5602 | — | 0,759 |
| <i>Lomentaria linearis</i> | Otok Hvar Insel Hvar listopad-Oktober | — | 0,0178 | — | — |
| <i>Polysiphonia fruticulosa</i> | Otok Vis Insel Vis lipanj-Juni | — | 0,0250 | 0,0775 | 0,0608 |

| Vrsta alge Algensorte | Nalazište i mjesec Fundort und Monat | Dubina — Tiefe | Sadržaj joda u % na suhu tvar. Jodgehalt in % auf Trockensub- stanz berechnet | | |
|-------------------------------------|---|--|---|--|--|
| | | | Metoda spaljivanja Veraschungs- methode | Metoda talenja Trocken- schmelze | Metoda po Leipertu Verfahren nach Leipert |
| <i>Ectophloea tinctoria</i> | Kaštelanski zaljev — Bucht von Kaštela lipanj-Juni | 40 m. | 0,0105 | — | — |
| <i>Corallina mediterranea</i> | Kaštelanski zaljev — Bucht von Kaštela lipanj-Juni | uz obalu am Strand | 0,0126 | — | — |
| <i>Corallina rubens</i> | Otok Lastovo Insel Lastovo listopad-Oktober | — | 0,017 | — | 0,0385 |
| <i>Tenarea tortuosa</i> | Otok Svetac Insel Svetac lipanj-Juni | 1 m. | 0,0043 | — | — |
| <i>Amphiroa sp.</i> | — „ — | „ | 0,0044 | — | — |
| <i>Faucheia rubens</i> | Otok Jabuka Insel Jabuka lipanj-Juni | 60 m. | 0,0069 | — | 0,019 |
| <i>Constantinea reniphormis</i> | Otok Jabuka Insel Jabuka lipanj-Juni | „ | 0,0206 | — | — |
| <i>Gigartina teedii</i> | Splitska luka Hafen von Split studeni- November | ispod raz.mora unter dem Meeresspiegel | 0,0063 | — | — |
| <i>Gracillaria confervoides</i> | Splitska luka Hafen von Split prosinac- Dezember | „ | 0,0174 | — | — |

Tabela III.

Tafel III.

| Vrsta alge Algensorte | Nalazište i mjesec Fundort und Monat | Dubina — Tiefe | Sadržaj joda u % na suhu tvar. Jodgehalt in % auf Trockensub- stanz berechnet | | |
|-------------------------------------|---|--------------------------|---|--|--|
| | | | Metoda spaljivanja Veraschungs- methode | Metoda talenja Trocken- schmelze | Metoda po Leipertu Verfahren nach Leipert |
| <i>Palmophyllum crassum</i> | Otok Vis Insel Vis lipanj Juni | 20 m. | 0,0098 | 0,0231 | — |
| <i>Ulva lactuca</i> | Kaštelanski zaljev — Bucht von Kaštela lipanj-Juni | vz obaln am Strand | 0,0032 | 0,0054 | — |
| <i>Cladophora prolifera</i> | Otok Vis Insel Vis kolovoz-August | " | 0,0253 | — | 0,0663 |
| <i>Dasycladus clavaephormis</i> | Okolica Splita Umgebung von Split kolovoz-August | " | 0,011 | — | 0,038 |
| <i>Halimeda tuna</i> | Otok Jabuka Insel Jabuka lipanj-Juni | 60 m. | 0,0356 | 0,0719 | 0,0764 |
| <i>Acetabularia mediteranea</i> | Okolica Splita Umgebung von Split lipanj-Juni | 1 m. | 0,0036 | 0,0043 | — |
| <i>Chaetomorpha aerea</i> | — " — | " | 0,0018 | — | — |
| <i>Codium bursa</i> | Okolica Splita Umgebung von Split svibanj-Mai | 40 m. | 0,0071 | — | 0,0103 |
| <i>Codium elongatum</i> | Dubrovnik rujan-September | — | 0,0024 | — | — |
| <i>Codium dichotomum</i> | Okolica Splita Umgebung von Split kolovoz-August | — | 0,002 | — | — |

kod nekih vrsta vrlo mala, ili neznatna (*Lyagora viscida*, *Stilophora rhizoides*), a kod nekih vrlo velika. U okviru ovoga rada nije bilo moguće podrobnije izučavati razne oblike joda u algama, te će to biti predmetom jednog drugog rada.

Uspoređivanje dobivenih rezultata sa podacima drugih autora predstavlja dosta veliku teškoću, na prvom mjestu radi toga, što su svi oni postignuti raznim metodama. Naročito su nepouzđane starije metode, jer se u glavnome odnose na određivanje joda u pepelu. Osim toga, većina autora ne navodi točno mjesec, u kojemu su alge sabrane. Kolebanja u sadržini joda, koja su u toku godine dosta velika, također mogu biti uzrokom neslaganja u rezultatima.

Među smeđim algama ispitan je ovdje veći broj vrsta iz roda *Cystoseira*. Pošto neke od njih još nisu točno određene, one su ovdje samo provizorno sistematizirane, a njihov species bit će drugom prilikom poblize označen.

Upadljivo je, da su sve vrste roda *Cystoseira* razmjerno oskudne jodom. S a r p h a t t i¹⁴⁾ i V i n c e n t¹⁵⁾ nisu kod drugih vrsta *Cystoseira* također našli većih količina joda. Š k a t e l o v¹⁶⁾ je određivao jod u vrsti *Cystoseira barbata*, te je našao, da sadrži samo 0,0077%. Mnogo točniji će biti rezultati, koje su postigli K o l l o i A n i t e s c u¹²⁾, naime 0,0367%, što se podudara sa vlastitim analizama. Rezultati S c u r t i - a⁴⁾ za *C. discors*, nažalost ne mogu se usporediti, pošto se odnose na sadržinu joda u pepelu. Druge vrste ovoga roda nisu do sada bile ispitivane.

Isto tako se ne mogu upoređivati S c u r t i - j e v i podaci za *Sargassum linifolium*, jer se također odnose na jod u pepelu.

M c. C l e n d o n i T a k e o I m a i¹⁷⁾ odredili su jod u vrstama *Padina pavonia*, *Dictyota dichotoma* i *Punctaria latifolia*. Za sve tri vrste našli su mnogo manje količine joda, nego što je utvrđeno kod vlastitih istraživanja. Naročito niski rezultat dobili su za *Punctariu* i to svega 0,0046%, što vjerojatno neće odgovarati stvarnosti.

Vlastiti podaci za *Scytosiphon lomentarius* dobro se podudaraju sa analizama C a m e r o n a¹⁸⁾. K y l i n - o v i¹⁹⁾ podaci za *Stilophoru rhizoides* ne mogu poslužiti za uspoređivanje, jer se odnose na sadržinu joda u svježoj tvari.

Među neispitanim vrstama naročito se po sadržini joda ističe *Laminaria Rodriguezii*. Nađena količina odgovora postotku joda kod vrsta *L. flexicaulis* i *L. Lejolisti*, te se prema tome, ona može ubrojiti među vrste bogatije jodom. Većom sadržinom joda ističu se do sada neispitane vrste *Cladostephus verticillatus*, *Sargassum linifolium* i *Sphacellaria scoparia*.

Fucus virsoides, jedina vrsta *Fucus-a* u Jadranu, sadrži približno istu količinu joda, kao i njegovi srodnici u drugim morima.

Za ostale vrste feoficeja iz tabele I nisu u raspoloživoj literaturi nađeni nikakvi podaci.

Stariji su autori većinom bili mišljenja, da su crvene alge daleko siromišnije jodom od smeđih. One nisu ni bile toliko predmetom istraživanja, niti praktičnog iskorišćivanja za dobivanje joda kao *Phaeophyceae*, jer rastu u znatno većim dubinama. Kasnije je, međutim, utvrđeno da i među njima ima vrsta, koje po bogatstvu jodom nimalo ne zaostaju za smeđim algama sa najvećom sadržinom joda. (Stanford, Cameron, Butler, Kylin, Averkijev itd.).

Među jadranskim rodoficejama imade također nekoliko vrsta sa velikim sadržajem joda. Naročito se ovdje ističu *Sphaerococcus coronopifolius*, koji sa svojih 0,759% i *Wrangelia penicillata* sa 0,527% joda spadaju među jodom najbogatije crvene alge. Iz tabele II se nadalje vidi, da i *Phyllophora nervosa* sadrži veliku količinu joda. Ta količina mnogo zaostaje za onom, koja je nađena kod srodnih vrsta u drugim morima. Komarovski i suradnici²⁾ našli su kod filofore (*Phyllophora rubens*) iz Crnog mora 0,457% a Lebedjev²⁰⁾ u jednoj drugoj filofori čak 0,58% joda. U izvjesnim mjesecima sadrži i *Vidalia volubilis* znatnu količinu joda. U mjesecu martu nađeno je kod ove alge 0,170%. Ostale vrste crvenih algi su razmjerno oskudne jodom.

Od istih vrsta, ispitanih u drugim morima, nalazimo u literaturi podatke samo za vrstu *Gracillaria confervoides*. Kod nje su Tang i Chang²¹⁾ našli svega 0,0018%, što u poređenju vlastitim rezultatom 0,0174% predstavlja vrlo malu količinu.

Za srodne vrste raspoložive literatura sa mnogo većim brojem podataka. Naročito su dobro istraženi rodovi *Gelidium*, *Gigartina*, *Rhodymenia* i *Polysiphonia*. Mc Clendon i Ta-

keo Ima¹⁷⁾ ispitati su razne vrste *Gelidium* iz japanskih mora, te našli mnogo manje joda, nego što sadrži *Gelidium corneum* iz Jadrana. Mnogo veće vrijednosti navode Tang i Chang²¹⁾, te Tang i Whang²²⁾. Po njima neke vrste kao primjerice *Gelidium Amansii* sadrže 0,16—0,17% joda.

Kylin¹⁹⁾ je u nekoliko vrsta *Polysiphonia* odredio jod, ali se njegovi podaci ne mogu usporediti, jer vrijede za količinu joda u svježoj stvari. Narasimhan i Pal²³⁾ su u jednoj polisifoniji neodređene vrste našli 0,044, dakle manje, nego što sadrži *Polysiphonia fruticulosa*.

Kod *Rhodomenia* sadržaj joda jako varira. Dok neke sadrže vrlo malo ili ništa (Turrentine), dotle druge, kao *Rhodomenia palmata*, sadrže veće količine joda, po Stanfordu²⁴⁾ čak 0,712%. Podatak od Stanforda izgleda ipak, da nije sasvim pouzdan. Kizeveter²⁵⁾ kod *Rhodomenia* također nalazi samo manju količinu joda (0,031%).

Kod vrste *Hypnea sp.* dokazali su Mc. Clendon i Ta-keo Ima¹⁷⁾ mnogo veću količinu joda (0,085%), nego što je nađeno kod vrste *Hypnea musciphormis* iz Jadrana.

Vrijednost, koje je Cameron našao za vrste *Constantinea sitchensis* (0,019%) i *Gigartina radula* gotovo točno odgovaraju vlastitim rezultatima za njima srodne vrste iz Jadrana. Zanimljivo je, da dok Kylin¹⁹⁾ kod nekih vrsta, kao na pr. *Lomentaria clavellata* i *Laurentia pinatifida*, uopće nije našao joda, dotle njima srodne vrste iz Jadrana sadrže ipak ne sasvim neznatne količine.

Po Vinogradovu²⁰⁾ rodoficeje, koje su sklone nago-milavanju kalcijeva karbonata, sadrže vrlo malo ili ništa joda. Kod vlastitih istraživanja nekih vrsta *Corallina* utvrđeno je, da prisutna količina joda nije nipošto manja, nego u ostalih crvenih algi, kao što su *Gelidium* ili *Rhodomenia*. Slične vrijednosti kod *Corallina* našli su Tang i Chang. Vrste *Tenarea* i *Amphiroa* sadrže isto toliko joda kao i ostale rodoficeje oskudne jodom.

Iz tabele III., u kojoj je prikazan sadržaj joda kod zelenih algi, razabire se, da je ova grupa najoskudnija jodom. Najveća dosada nađena količina iznosi prema podacima Mc. Clendon¹⁷⁾ 0,1346% kod vrste *Codium intricatum*. Ta je činjenica

vrlo zanimljiva s obzirom na to, što su *Codiaceae* inače vrlo oskudne jodom, a to se može vidjeti iz vlastitih podataka.

Od svih kloroficeja najbolje je ispitana vrsta *Ulva lactuca*. Budući da ona sadrži vrlo malo joda, nije K y l i n-u¹⁹⁾ uopće uspjelo dokazati ga u svježoj tvari. Analize V i n c e n t-a¹⁵⁾, C a m e r o n-a¹⁸⁾ i T a n g-a²¹⁾ se dobro podudaraju sa vlastitim analizama. Za ostale kloroficeje nema u literaturi podataka, koje bi se moglo usporediti, iznjevši neke srodne vrste. Tako je, na pr., istraženo osam raznih vrsta *Cladophora*, kod kojih količina joda jako varira. Ovdje spomenutoj vrsti *Cladophora prolifera* po sadržini joda najbližnja je *Cladophora Wrightiana* iz japanskih mora, u kojoj su M c. C l e n d o n i T a k e o I m a i¹⁷⁾ našli 0,061% joda.

Osim vrsta istraženih u ovome radu nalazi se u Jadranu još znatan broj drugih kloroficeja, koje bi bilo interesantno ispitati na sadržaj joda.

KOLEBANJE JODA U ALGAMA TOKOM GODINE

Činjenica, da količina joda u algama u toku godine jako koleba, poznata je bila još odavno. Navodi različitih autora o mjesecima, kada alge sadrže maksimum, odnosno minimum joda, vrlo su različiti. Po O k u d i⁷⁾, H o l l a r d-u²⁰⁾, W i l l e-u²⁶⁾ i F r e u n d l e r-u⁸⁾ feoficeje su najbogatije jodom u ljetnim mjesecima. A v e r k i j e v²⁷⁾ za filoforu (*Phyllophora rubens*) također navodi, da sadrži najviše joda između mjeseca svibnja i kolovoza. W e d r i n s k i²⁸⁾, naprotiv, tvrdi, da alge, sabrane u kasnu jesen, sadrže četiri puta više joda od algi, sabranih u toku ljetnih mjeseci.

Da bi se ovo pitanje točnije osvijetlilo, izvršena su ispitivanja na izvjesnom broju smeđih i crvenih algi, koje maksimum svoga razvitka došuju u raznim mjesecima. Rezultati su prikazani u tabelama IV. i V. Iz njih se vidi, da maksimalna količina joda pada u različite mjesece. Razne vrste *Cystoseira* i *Sargassum linifolium* sadrže najviše joda u zimskim mjesecima, *Vidalia volubilis* u rano proljeće, a *Laurentia obtusa* u mjesecu lipnju, dakle u mjesecima, kada su one u početnim stadijima svoga razvitka, a ne za vrijeme najjačeg razvitka i fruktifikacije, kako to navode F u j i k a w a i K i t a y a m a²⁹⁾.

Tabela IV.

Tafel IV.

Sadržaj joda kod nekih feoficeja tokom godine
 Jodgehalt einiger Braunalgen im Laufe des Jahres

| Mjesec Monat | <i>Cystoseira abrotani- folia</i> | <i>Cystoseira barbata</i> | <i>Cystoseira discors</i> | <i>Sargassum linifo- litum</i> | <i>Sphae- llaria scoparia</i> |
|----------------------|---|-------------------------------|-------------------------------|--|---------------------------------------|
| Siječanj Jänner | 0,0269 | — | — | — | — |
| Veljača Februar | 0,0174 | 0,0154 | — | 0,215 | — |
| Ožujak März | — | — | — | — | — |
| Travanj April | 0,0177 | — | — | 0,0937 | — |
| Svibanj Mai | — | 0,012 | 0,0275 | 0,128 | 0,1701 |
| Lipanj Juni | — | — | 0,0238 | 0,0723 | — |
| Srpanj Juli | — | — | — | — | — |
| Kolovoz August | — | — | 0,0214 | — | 0,0681 |
| Rujan September | 0,0145 | — | — | 0,0246 | — |
| Listopad Oktober | — | — | — | — | — |
| Studeni November | — | 0,0136 | — | — | — |
| Prosinac Dezember | — | — | — | — | — |

Tabela V.

Tafel V.

Sadržaj joda kod nekih rodoficeja tokom godine
 Jodgehalt einiger Rotalgen im laufe des Jahres

| Mjesec Monat | <i>Vidalia volabilis</i> | <i>Laurentia obitusa</i> | <i>Sphaero- coccus coronopi- folius</i> | <i>Phylopho- ra nervosa</i> | <i>Gracillaria confu- rtales</i> |
|----------------------|------------------------------|------------------------------|---|---------------------------------|--|
| Siječanj Jänner | 0,124 | — | — | — | — |
| Veljača Februar | 0,135 | — | — | — | — |
| Ožujak März | 0,163 | — | — | — | — |
| Travanj April | 0,128 | — | — | — | — |
| Svibanj Mai | — | — | — | — | — |
| Lipanj Juni | — | 0,0158 | — | 0,215 | — |
| Srpanj Juli | — | 0,0073 | 0,5602 | — | — |
| Kolovoz August | 0,0634 | 0,0042 | — | — | — |
| Rujan September | — | 0,053 | — | — | 0,0119 |
| Listopad Oktober | 0,077 | — | 0,242 | 0,182 | — |
| Studen November | 0,0246 | — | — | — | — |
| Prosinac Dezember | 0,027 | — | — | — | 0,0174 |

U novije vrijeme je Vedrinski proučavao kolebanje joda tokom godine kod nekih laminarija i našao, da one maksimalnu količinu sadrže u mjesecima prosincu i siječnju. U s u i, S u k e g a w a i M a t u m o t o³⁰⁾ su kod vrste *Turbinaria fusiformis* također dokazali najveći postotak joda u zimskim mjesecima.

SADRŽAJ JODA U RAZNIM DIJELOVIMA ALGI

Rezultati ispitivanja mladih i starih dijelova raznih vrsta *Cystoseira* pokazuju, da su obično stariji dijelovi t. j. talusi bogatiji jodom od mladih dijelova. Dakako, da se to ne može smatrati nekim pravilom, budući da postoje i obratni slučajeevi, kao što se to razabire iz tabele VI.

Tabela VI. Tafel VI. Sadržaj joda u raznim dijelovima
Jodgehalt in verschiedenen Teilen

| Vrsta — Sorte | Stari dijelovi Alte Teile | Mladi dijelovi Junge Teile |
|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| <i>Cystoseira barbata</i> | 0,0162 % | 0,0226 % |
| <i>Cystoseira discors</i> | 0,0471 % | 0,0438 % |
| <i>Cystoseira corniculata</i> | 0,0914 % | 0,0212 % |
| <i>Cystoseira spinosa</i> | 0,0607 % | 0,0243 % |

F r e u n d l e r i suradnici⁸⁾, te A l l a r y³¹⁾ ispitujući razne dijelove laminarija, utvrdili su, da mladi dijelovi sadrže više joda, nego stari. B r u j e v i č, T r o f i m o v i H a r t m a n⁹⁾ utvrdili su, naprotiv da kod vrsta *Laminaria saccharima* i *Laminaria digitata* ima više joda u rizomima, nego u mladim dijelovima.

UTJECAJ HIDROGRAFSKIH I HIDROKEMIJSKIH FAKTORA NA SADRŽAJ JODA U ALGAMA

Sadržaj joda u algama i njegov odnos prema dubini, u kojoj one rastu, te udaljenosti od obale studirali su razni autori. Najviše prevladava mišljenje (A v e r k i j e v, O k u d a i

Tabela VII.

Tafel VII.

| Obalno područje Küstengebiet Dubina do 1 m. Tiefe bis 1. m. | %J | Otvoreno more Offene See Dubina 60—120 m. Tiefe 60—120 m. | %J |
|--|--------|--|--------|
| <i>Cystoseira abrotanifolia</i> | 0,0364 | <i>Laminaria Rodriguezii</i> | 0,653 |
| <i>Punctaria latifolia</i> | 0,154 | <i>Zanardinia collaris</i> | 0,064 |
| <i>Sargassum linifolium</i> | 0,215 | <i>Chrysimenia uvaria</i> | 0,0386 |
| <i>Cladostephus verticillatus</i> | 0,2209 | <i>Philophora nervosa</i> | 0,311 |
| <i>Padina pavonia</i> | 0,0104 | <i>Peisonellia rubra</i> | 0,0045 |
| <i>Sphacellaria scoparia</i> | 0,110 | <i>Aeodes marginata</i> | 0,0436 |
| <i>Laurentia obtusa</i> | 0,0538 | <i>Sphaerococcus coronopifolius</i> | 0,759 |
| <i>Gelidium corneum</i> | 0,0386 | <i>Faucheia rubens</i> | 0,019 |
| <i>Wrangelia penicillata</i> | 0,527 | <i>Constantinea reniphormis</i> | 0,0206 |
| <i>Corallina rubens</i> | 0,0385 | <i>Polysiphonia fruticulosa</i> | 0,0608 |
| <i>Cladophora prolifera</i> | 0,0663 | <i>Palmophyllum crassum</i> | 0,0231 |
| <i>Dasycladus clavaephormis</i> | 0,038 | <i>Halimeda tuna</i> | 0,0764 |

Et o), da su alge iz otvorenog mora obilatije jodom od algi iz obalnog područja.

Vinogradov²⁰⁾ u jednom tabelarnom prikazu navodi neke asocijacije feoficeja iz litoralne i sublitoralne zone, u kojima se, prema rastućoj dubini- povećava i količina joda. Razne vrste *Fucus-a*, koje dopiru do dubine od 5 m., sadrže znatno manje joda od laminarija iz sublitoralne zone od 10 m. Istoj pravilo Vinogradov pokušava primijeniti i na crvene alge, ukazujući na to, da rodoficeje sa većom količinom joda kao *Phyllophora*, *Trilliella* i *Ptilota* nisu pronađene nikada u litoralnoj zoni.

Istraživajući razne vrste algi iz otvorenog mora kao i obalnog područja, utvrdio sam, da se alge sa velikom količinom joda ne pojavljuju samo u većim dubinama, već i u litoralnoj zoni. Premda alge sa najvećom sadržinom joda (*Laminaria*, *Sphaerococcus*) rastu u velikim dubinama, broj tih vrsta nije velik. U litoralnoj zoni uspjelo je, naprotiv, naći mnogo veći broj vrsta, koje obiluju jodom (vidi tabelu VII.). Naročito je važno istaknuti slučaj, da vrsta *Cladostephus verticillatus* i u jako oslađenoj morskoj vodi sadrži veliku količinu joda. Ta je količina bila jednako velika i kod uzoraka, sabranih na drugim mjestima. Iz toga se može zaključiti, da dubina i udaljenost od obale, kao i razrijeđenost morske vode ne vrše neki posebni utjecaj na asimilaciju joda kod algi.

ZAKLJUČAK

Do danas izvršena ispitivanja, zatim usporedbe pojedinih rezultata sa istovjetnim istraživanjima drugih autora dovode nas do zaključka, da jadranske alge nisu baš tako oskudne jodom, kao što to misli Z. K l a s⁵⁾.

Iako navedena istraživanja još nisu potpuna, obzirom na veliki broj vrsta u Jadranu, već se sada jasno razabire, da među jadranskim algama ima znatan broj vrsta koje obiluju jodom. Među do sada neistraženim vrstama naročito se svojom sadržinom joda ističu vrste *Laminaria Rodriguezii*, *Sphaerococcus coronopifolius* i *Wrangelia penicillata*.

Ispitivanja o variranju količine joda u toku godine kod nekih smeđih i crvenih algi pokazuju, da pojedine vrste u razna

godišnja doba sadrže maksimalnu količinu joda. Izgleda, da najveći sadržaj joda nije u vezi sa fruktifikacijom.

Postotak joda u raznim dijelovima algi je vrlo promjenljiv. Većinom stari dijelovi (rizomi) sadrže više joda, nego li mladi. Postoje, međutim, i obratni slučajevi.

Utvrđeno je, da se ne može smatrati pravilom, da alge iz većih dubina, odnosno iz otvorenog mora, sadrže više joda od algi iz obalnog područja, jer je baš u litoralnoj zoni nađen veći broj vrsta bogatih jodom.

Neke vrste sa većim sadržajem joda kao *Sargassum*, *Vidalia*, *Phyllophora* itd. dolaze u većim količinama, te bi uz ostale sastojke mogle biti predmetom praktičnog iskorišćivanja.

ÜBER DEN JODGEHALT EINIGER ADRIATISCHER ALGEN

von
S. Čmelik

(Institut für Ozeanographie und Seefischerei, Sp'it)

Zusammenfassung

Die adriatischen Algen wurden in Anbetracht ihres Jodgehaltes zum ersten Male seitens Z. K l a s⁵⁾ untersucht. Von 55 untersuchten Sorten konnte nur bei einer einzigen ein positiver Nachweis erbracht werden, was auf die Unzulänglichkeit des Untersuchungsverfahrens zurückgeführt werden kann. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden neue Untersuchungen auf über 60 verschiedenen, hauptsächlich in der Mitteladria gesammelten, und von A. E r c e g o v i ć bestimmten Sorten, aufgenommen. Einige Sorten sind in systematischer Beziehung noch nicht ganz sicher gestellt und auf sie wird bei einer nächsten Gelegenheit zurückgekommen werden.

Für die Untersuchungen wurden die Algen gut getrocknet und pulverisiert. Es konnte nicht festgestellt werden, dass durch den Trocknungsvorgang erhebliche Verluste eintreten könnten, wie das von F r e u n d l e r⁸⁾ und Mitarbeitern behauptet wird. Die Jodbestimmungen wurden nach drei verschiedenen Verfahren ausgeführt: durch Verbrennung, Trockenschmelze und nasse Veraschung. Die Verbrennung wurde in einem elektrischen Ofen bei 600—800 C vollbracht. Aus dem wässrigen Auszuge der Asche ist das Jod durch salpetrige Säure freigelegt, mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeschüttelt und mit n/100 Natriumthiosulfat titriert worden.

Die Trockenschmelze wurde nach dem von S c h u l e k¹²⁾ angegebenen Verfahren mit Kalilauge und Kaliumcarbonat ausgeführt. In der wässrigen Lösung der Schmelze wird nach dem Ansäuern der Jodwasserstoff durch Brom oxydiert und nach dem Zusetzen von Kaliumjodid das ausgeschiedene Jod mit Natriumthiosulfat titriert. Das Verfahren gab ziemlich

gute Resultate, aber es kommen auch nicht unbeträchtliche Unterschiede vor. Viel verlässlichere Ergebnisse liefert die nasse Veraschung mit Chromschwefelsäure in der Apparatur nach Leiper¹³⁾. Das mit Natriumarsenit reduzierte Jod wird im Vakuum mit Wasserdampf destilliert und in Vorlagen mit Natronlauge aufgefangen. In den Vorlagen wird nach dem Ansäuern der Jodwasserstoff in Jodsäure oxydiert und mit n/100 Natriumthiosulfat titriert. Das Verfahren besitzt noch gewisse Nachteile. Meistens rühren fehlerhafte Resultate von grösseren Mengen anderer Halogenide her.

Aus den Tabellen I, II und III ist ersichtlich, dass durch Verbrennung die kleinsten Werte erhalten werden, was ja auch begreiflich ist, da sich bei höheren Temperaturen die organischen Jodverbindungen zersetzen. Man könnte deshalb mit Wahrscheinlichkeit voraussetzen, dass mit diesem Verfahren erreichte Ergebnisse das anorganisch gebundene Jod in den Algen darstellen. Demzufolge würde der Unterschied zwischen den Ergebnissen der Verbrennung und der nassen Veraschung, beziehungsweise der Trockenschmelze, aus organischen Jodverbindungen bestehen.

Unter den Braunalgen wurde eine bestimmte Anzahl nicht erforschter Gattungen *Cystoseira* auf Jod untersucht. Bei der Untersuchung der im Mittelmeer vorkommenden *Laminaria Rodriguezii* konnte ein hoher Jodgehalt festgestellt werden. Ausserdem sind beträchtliche Jodmengen bei den Gattungen *Cladostephus verticillatus*, *Punctaria latifolia*, *Sargassum linifolium* und *Sphaecellaria scoparia* nachgewiesen worden. Im Vergleich mit den Ergebnissen die von anderen Forschern für gleiche Sorten aus anderen Seen angegeben werden, sind die eigenen bedeutend höher, was mit der verbesserten Untersuchungsmethodik erklärt werden kann.

Einige der geprüften Rotalgen haben sich als sehr jodreich erwiesen. Die bisher unerforschte Gattung *Sphaerococcus coronopifolius* kann mit 0,750% unter Tangsorten mit höchsten Jodgehalt eingereiht werden. Einen ebenso grossen Jodgehalt konnte man bei der Sorte *Wrangelia penicillata* feststellen. Die Alge *Phyllophora nervosa* enthält auch eine bedeutende Menge Jod, die aber viel geringer ist als bei der verwandten Sorte

Phyllophora rubens aus dem Schwarzen Meere in welcher Komarovski und Mitarbeiter²⁾ 0,457% Jod fanden.

Für die meisten untersuchten Rotalgen konnten in der verfügbaren Litteratur keine Jodanalysen gefunden werden.

Unter den Grünalgen, die sonst am jodärmsten sind, wurden drei Gattungen mit einer etwas grösseren Jodmenge aufgefunden. Der grösste Teil in der Tabelle III angeführten Algen sind ebenso wenig oder gar nicht auf ihren Jodgehalt erforscht worden.

Bei den Algen ist der Jodgehalt im Laufe des Jahres grossen Schwankungen unterlegen. Aus diesem Grunde können die Ergebnisse vieler Forscher nicht verglichen werden, da genauere Angaben über die Zeit der Ernte meistens fehlen. Im Rahmen dieser Arbeit ist der Jodgehalt bei einigen Braun- und Rotalgen im Laufe des Jahres geprüft worden. Man konnte feststellen, dass die geprüften Algen in verschiedenen Monaten einen maximalen Jodgehalt zeigen. Dieser Höchstgehalt fällt nicht in die Zeit der üppigsten Entwicklung, oder Sporenbildung, wie seitens anderer Verfasser behauptet wird.

Wurzeln und junge Teile einiger *Cystoseira* Gattungen sind auf ihren Jodgehalt untersucht worden. Es wurde gefunden, dass die Wurzeln meistens jodreicher, als die jungen Teile sind. Man kann dies aber nicht als eine allgemeine Regel gelten lassen, da auch umgekehrte Fälle, sogar bei nahe verwandten Sorten gefunden worden sind.

Die Behauptungen anderer Verfasser (Averkiew, Okuda und Eto); wonach die Algen aus offener See allgemein jodreicher, als Algen aus dem Küstengebiet sein sollen, konnten nicht bestätigt werden. Tatsächlich sind die jodreichsten Sorten wie *Laminaria* und *Sphaerococcus* in offener See gefunden worden, aber im Küstengebiet konnte man eine viel grössere Anzahl jodreicher Algen wie *Wrangelia*, *Cladostephus*, *Punctaria*, *Sargassum*, *Sphacellaria* usw. finden. Einige Gattungen und zwar *Cladostephus verticillatus* und *Sphacellaria scoparia* besitzen auch in stark versüsstem Gewässern einen gleich hohen Jodgehalt. Daraus kann man schliessen, dass der Jodgehalt der Algen ganz unabhängig vom Jodgehalt des Meerwassers ist.

Zusammenfassend kann man feststellen dass die adriatischen Algen nicht jodarm, wie seitens Z. K l a s⁵⁾ behauptet wird, sondern im Gegenteil, sehr jodreich sind. Einige Sorten, namentlich *Sargassum*, *Vidalia*, u. *Phyllophora* kommen in grösseren Mengen vor und könnten nebst anderen Bestandteilen als Gegenstand praktischer Ausnützung dienen.

Der Jodgehalt anderer Algen wird in einer nächsten Mitteilung geschildert werden.



О СОДЕРЖАНИИ ИОДА В НЕКОТОРЫХ АДРИАТИЧЕСКИХ ВОДОРΟΣЛЯХ

I. Сообщение

С. Чмелик

Вывод

Первые исследования адриатических водорослей относительно содержания иода были проведены З. К л а с. Из 55 разных видов только один дал положительную реакцию на иод; это можно объяснить недостатком примененной методики. Исследования повторены на 60 разных видов собранных большей частью в средней Адриатике и определенных А. Е р ц е г о в и ч е м.

Для исследования употреблен материал, который был предварительно высушен и пульверизирован. Определение иода проведено тремя разными методами: сжиганием в печи, сухой минерализацией и мокрой минерализацией. Сжигание проводилось в электрической печи при 600—800 Ц. Из водного экстракта золы выделен иод посредством нитрита натрия, взболтан четырехлористым углеродом и титрован п/100 раствором тиосульфата натрия. В способе сухой минерализации употреблен S c h u l e k-ов метод плавления с едким калием при добавке карбоната калия. После плавления иодистый водород окислирован в иодную кислоту и после добавки иодистого калия титрован выделенный иод с п/100 тиосульфата натрия. Этот метод дает довольно хорошие результаты, хотя часто получают большие разницы вследствие летучести органических иодных соединений, а также получают и чересчур большие результаты если не удалены последние следы брома. Более точные результаты получены при способе мокрой минерализации в закрытой системе по L e i p e r t-у с хромо-серной кислотой. С мышьяковистым натрием восстановлен иод в элементарное состояние, дистиллирован в вакууме с водяным паром и уловлен в приемнике с едким натрием. В приемнике иод окислируется бромом и титруется как и при методе S c h u l e k-а с п/100 раствором тиосульфата натрия. Этот метод также имеет не-

которые недостатки, вызванные большим количеством хлора образовавшегося из присутствующим хлоридов.

Как видно из таблиц I, II и III при определении иода сжиганием достигнуты наименьшие результаты, что и понятно, ибо при сжигании разлагаются органические иодные соединения. Поэтому можно с большой вероятностью предполагать, что этим способом охваченное количество представляет неорганическую часть иода в водорослях. Последовательно этому, разница между результатами полученными сжиганием и результатами мокрой минерализации (сухого плавления) — представляла бы органически связанную часть иода.

Проведены исследования данного количества бурых водорослей вида *Cystoseira*, которые до сих пор вообще не были исследованы на содержание иода. Также определен процент иода в одной ламинарии из Средиземного моря, которая до сих пор не была исследована. Большие количества иода обнаружены и у видов *Cladostephus verticillatus*, *Punctaria latifolia*, *Sargassum linifolium* и *Sphacellaria scoparia*. В сравнении с результатами других авторов на тех же видах в других морях собственные результаты гораздо больше. Это вероятно в связи с улучшением методики работы.

Некоторые из исследованных родофицей содержат также большое количество иода. Особенно здесь выдвигается еще неисследованный *Sphaerococcus coronopifolius*, который с 0,759% иода является одной из самых богатых водорослей вообще. Большое количество иода установлено также у вида *Wrangelia penicillata*. Для большей части красных водорослей из таблицы II не найдены сведения в существующей литературе.

Между зелеными водорослями, которые иначе в отношении иода беднее всех других водорослей, обнаружены три вида содержащие сравнительно большое количество иода. Наибольшая часть клорофицей из таблицы III также не исследована относительно иода.

Количество иода в водорослях сильно меняется в течении года. Результаты многих исследователей нельзя сравнивать, т. к. часто отсутствуют точные данные о месяце сбора водорослей. В рамках сей работы исследованы колебания в содержании иода у некоторых бурых и красных водорослей в течении года. Установлено что некоторые виды в разных

месяцах имеют максимальное содержание иода. Этот максимум не совпадает со временем их максимального роста или фруктификации, как утверждали другие авторы.

Исследованы ризомы, а также молодые части некоторых видов *Cystoseira*, чтобы установить разницу в содержании иода. Установлено что ризомы обыкновенно содержат гораздо больше иода чем молодые части, но это нельзя считать правилом так как бывают и обратные случаи.

Не могли быть доказаны утверждения некоторых авторов (Аверкиев, Окуда, Ето), что водоросли открытого моря содержат гораздо больше иода чем водоросли береговой полосы. Несмотря на то что виды содержащие наибольшее количество иода как *Laminaria* и *Sphaerococcus* найдены в открытом море, в береговой полосе обнаружено сравнительно большее количество видов изобилующих иодом как напр. *Wrangelia*, *Cladostephus*, *Punctaria*, *Sarcassum*, *Sphacellaria* и пр. Некоторые виды, а именно *Cladostephus verticillatus* и *Sphacellaria scoparia*, содержат большое количество иода и в очень разбавленной морской воде. Поэтому можно заключить что содержание иода в водорослях не зависит от содержания иода в морской воде.

В заключение можно сказать, что адриатические водоросли не бедны иодом, как это полагает З. Клас, а наоборот они богаты иодом. Некоторые виды как *Sargassum*, *Vidalia*, *Phyllophora* и пр. находятся в больших количествах; вместе с остальными составными частями они могли бы быть предметом практического использования.

Содержание иода в остальных адриатических водорослях будет предметом другого сообщения.

LITERATURA

- 1) AVERKIJEV N. D., *Ž. R. Him. O-va* 49, 175, 1917.
- 2) KOMAROVSKI A. S., A. F. TJULPINA,, G. B. FIŠER, *Ukrajinski hemični žurnal* 8, 1934.
- 3) OPOTSKI W., S. POGREBINSKAJA, A. TJULPINA, *Ukrajinski hemični žurnal* 9, 1934.
- 4) SCURTI F., *Gaz. Chim. It.* 36, II, 1906.
- 5) KLAS Z., *Acta Botanica, Izvješća botaničkog instituta u Zagrebu* Vol. VII. 1932.
- 6) MASUDA E., *Proc. Imp. Acad. Tokyo* 9, 599—601.
- 7) OKUDA Y., T. ETO, *Journ. Coll. Agr. Tokyo* 5, 344—53, 1916.
- 8) FREUNDLER P., Y. MENAGER, J. LAURENT, *C. r. d. 1 Acad. des sciences* 173, 931—32, 1921.
- 9) BRUJEVIĆ S. V., A. V. TROFIMOV, A. N. HARTMAN, *Transactions of the Oceanographical Institute* Vol. III. No. 3.
- 10) FELLEBERG V., *Erg. Physiol.* 25, 176, 1926.
- 11) RASMUSSEN B., G. BJERESSØ, *Dansk. Tidsskr. Farmac.* 15, 121—58.
- 12) KOLLO K., K. ANITESCU, *Arch. Pharmac.* 280, 317—20, 1942.
- 13) LEIPERT T., *biochem. Z.* 261, 437 (1933).
- 14) SARPHATI S. E., *Repert. f. die Pharmacie* 9, (1877).
- 15) VINCENT, V., *Les algues marines et leur emploi agricol, alimentair, industriel* (1924).
- 16) ŠKATELOV, *Ž. rusk. fiziko-him. obč.* 49, (1917).
- 17) CLENDON Mc., TAKEO IMAI, *J. Biol. Chem.* Vol. 102, No. 1 (1933).
- 18) CAMERON A. T., *Canad. Biol.* 1914-1915, 169-173.
- 19) KYLIN H., *Ztschr. f. physiol. Chem.* 186, (1929).
- 20) VINOGRADOV A. P., *Trudi biogeohimičeskoj laboratorii* III.
- 21) TANG P. S., S. C., CHANG, *Chinese J. Physiol.* vol. 9, (1935).
- 22) TANG P. S., P. C. WHANG, *Chineze J. Physiol.* vol. 9, (1935).
- 23) NARASIHMAN M., S. N. PAL, *J. of the Indian chem. Soc.* vol. XVI. (1939).
- 24) STANFORD C. C., *Dingler s polytechnisch. J. H.* 1, 226 (1877).
- 25) KIZEVETTER I. V., *Vjestn. Daljnjevost. fil. A.N.S.S.S.R. N.* 20 (1936).
- 26) WILLE, O. *Mitt. d. Deutsch. Seefischervereins* Bd. XLV. 1928.
- 27) AVERKIJEV, N. D. *Žurn. prikl. him.* No. 4, (1930).
- 28) VEDRINSKI, A. J. *Trudi vsesojuznog vodorosl. inst. Arhangelsk* 1938.
- 29) FUJIKAWA K., O. KITAYAMA. *Bull. of the Japan Soc. of Sci. Fisheries* Vol. 5 (1936).
- 30) USUI, J., T. SUKEGAWA, M. MATUMOTO, *Bull. of Jap. Soc. of Sci. Fisheries* Vol. 5 (1936).
- 31) ALLARY, E. *Bull. Soc. Chim.* 35, 1881.