

УДК 577.391:582.232/27

Д. Д. РЫНДИНА

НАКОПЛЕНИЕ И ФИКСАЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ВОДОРΟΣЛЕВЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

При исследовании процессов концентрирования радионуклидов морскими водорослями были открыты биоконцентраторы стронция-90 (бурые водоросли), циркония-95 и редкоземельных элементов (зеленые и красные водоросли), а также высказано предположение, что избирательная сорбция макрофитов (живых и мертвых) относительно отдельных радионуклидов связана с их структурными образованиями и биохимическим составом [4, 6]. Получены первые результаты, выясняющие механизмы извлечения осколочных радионуклидов морскими растениями [3, 5]. Однако все еще не ясна роль отдельных образований клеточных структур в этом процессе.

В связи с отмеченными обстоятельствами нами проведены экспериментальные исследования, цель которых выяснить общую картину накопления и прочности фиксации радионуклидов полисахаридами бурых водорослей Черного и Средиземного морей.

Материал и методика. Сорбция и десорбция Ca^{45} , Mn^{54} , Fe^{55} , Co^{57} , Zn^{65} , Sr^{90} , Y^{91} , Ce^{144} выяснялась на образцах полисахаридов, выделенных из морских растений (табл. 1).

В основу комплексной методики получения отдельных полисахаридов из одних и тех же водорослей были положены частные методики [1, 2, 7, 8].

Для получения бариового комплекса фукоидана водоросли тщательно растирали в фарфоровой ступке и обрабатывали 0,1 н. раствором соляной кислоты в течение 12 ч при температуре 22° С, затем отфильтровывали под небольшим вакуумом.

Полученный фильтрат нейтрализовали 0,1 н. раствором едкого натра и очищали от белковых примесей раствором уксуснокислого свинца. Осаждение фукоидана проводили с помощью свежеприготовленного 0,5 н. раствора гидрата окиси бария. Полученный осадок тщательно промывали раствором этилового спирта и диэтиловым эфиром. Окончательную сушку проводили в вакуумном шкафу при давлении 0,8 атм и температуре 22° С. Оставшиеся водоросли промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и обрабатывали углекислым натрием (соотношение водорослей, воды и соды 2 : 40 : 1) при 35—40° в течение 6 ч. Полученный раствор альгината натрия отфильтровывали через плотную ткань, затем осаждали хлористым кальцием в виде альгината кальция, который очищали 2%-ным раствором хлорной извести и обрабатывали 5%-ным раствором соляной кислоты. Альгиновую кислоту отмывали дистиллированной водой от ионов хлора, промывали раствором этилового спирта, диэтиловым эфиром и сушили в вакуумном шкафу при $p = 0,8 \text{ атм}$ и $t = 22^\circ \text{ С}$.

Водоросли, обогащенные альгулезой, кипятили в 0,26 н. растворе соляной кислоты, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем вновь кипятили в течение 30 мин в 0,32 н. растворе едкого натра. Окончательно очищали альгулезу от примесей хлорной известью, обрабатывали растворами соляной кислоты (0,1 н.), едкого натра (0,1 н.) и промывали дистиллированной водой, раствором этилового спирта и диэтиловым эфиром. Просушивали водорослевую клетчатку в вакуумном шкафу при $p = 0,8 \text{ атм}$ и $t = 25^\circ \text{ С}$.

Полученные препараты полисахаридов в количестве 0,1—0,3 г помещали в морскую воду, куда вносили раствор исследуемого радионуклида (для создания активности 10^{-5} кюри/л), не содержащий изотопных носителей, и взбалтывали в конических колбах на шоттель-аппарате. После установления равновесия в системе «морская вода — полисахарид» из каждого сосуда брали параллельные пробы воды и углеводов для радиометрических измерений и исследования их десорбции.

Все радиометрические измерения проводили на установке Б-2 со счетчиком МСТ-17 и установке для γ -счета, в которую входили ААДО-1, ВС-22, ПП-8 с датчиком УСД-1.

Образцы полисахаридов, использованные в экспериментах

Полисахарид	Объект извлечения	Место сбора
Альгиновые кислоты	<i>Cystoseira barbata</i> <i>C. corniculata</i>	Севастополь, р-н Херсонесской бух. Монако, р-н порта
Клетчатка—альгулеза	<i>C. barbata</i> живая детрит <i>C. corniculata</i> <i>Padina pavonia</i> <i>Laminaria rodriguezi</i>	Севастополь, р-н Херсонесской бух. Там же Монако, р-н порта Севастополь, бух. Омега Баньюльс, р-н порта
Бариевый комплекс фукоидана	<i>Phyllophora nervosa</i> <i>C. barbata</i> <i>C. corniculata</i>	Севастополь, бух. Омега » р-н Херсонесской бух. Монако, р-н порта

Десорбцию радионуклидов из активных полисахаридов изучали по изложенным выше методикам. В качестве десорбента применена морская вода. При обработке результатов измерений использованы методы математической статистики. Оценку того или иного параметра производили с точностью, соответствующей доверительной вероятности 0,95.

Результаты исследований и их обсуждение

Из приведенных данных (табл. 2) видно, что Sr^{90} и Ca^{45} сорбируются альгулезой различного происхождения в небольшом количестве: коэффициенты накопления радионуклидов в полисахариде лежат в пределах 3,3—25,7 единиц в расчете на сухой вес. Co^{57} , Mn^{54} , Zn^{65} и Ce^{144} накапливаются альгулезой черноморской цистозиры в значительном количестве. При этом отмечено различие в величинах КН у образцов, выделенных из свежих гидробионтов и детрита, в полисахариде детритного происхождения они ниже, чем в альгулезе из свежих водорослей.

Альгиновые кислоты являются концентраторами Fe^{55} , Sr^{90} , Y^{91} , Ce^{144} , и лишь в незначительном количестве — Ca^{45} , Mn^{54} , Co^{57} , Zn^{65} .

Бариевый комплекс фукоидана, полученный из черноморской цистозиры, хорошо концентрирует Mn^{54} , Co^{57} , Zn^{65} , Y^{91} и Ce^{144} . Коэффициенты накопления Ca^{45} , Mn^{54} и Sr^{90} в этих образцах ниже.

Прочность фиксации исследуемых радионуклидов с полисахаридами различного происхождения неодинакова (см. табл. 2). Ca^{45} , Mn^{54} и Sr^{90} (за немногим исключением) образуют с водорослевой клетчаткой легко разрушаемые связи. Об этом свидетельствует количество радионуклида, десорбируемого из образца, после обработки его морской водой. Десорбция Co^{57} и Ce^{144} из активных полисахаридов протекает интенсивно, и только альгулеза, выделенная из филофоры, удерживает к моменту наступления равновесного состояния около 70% Co^{57} , а из ламинарии — 60% Ce^{144} . Прочность фиксации Zn^{65} этим полисахаридом выше. Количество десорбированного радионуклида из альгулезы составляет 24,3—46,9%, процент десорбции Y^{91} незначителен (2,4—12,0). Альгиновые кислоты не образуют прочных связей с Ca^{45} , Mn^{54} , Zn^{65} , Co^{57} и Ce^{144} .

Такую неодинаковую способность к накоплению и фиксации радионуклидов отдельными полисахаридами, выделенными из различных видов водорослей, по-видимому, можно связать с особенностями их внутренних структур.

Сорбция и десорбция радионуклидов водорослевых полисахаридов

Полисахарид	Ca ⁴⁵	Mn ⁵⁴	Fe ⁵⁵	Co ⁵⁷	Zn ⁶⁵	Sr ⁹⁰	Y ⁹¹	Ce ¹⁴⁴
Сорбция (КН)								
Альгиновые кислоты								
<i>Cystoseira barbata</i>	18,1±1,4	3,6±0,9	346,3±19,3	17,5±0,4	23,6±1,6	439,1±19,1	121,4±2,9	346,4±18,1
<i>C. corniculata</i>	9,2±1,5	4,4±0,7	92,6±4,5	7,4±0,7	34,3±1,3	329,6±33,3	297,4±24,7	3365,1±145,4
Альгулеза								
<i>G. barbata</i>								
живая	3,8±0,4	202,3±7,6	138,5±18,4	538,0±76,9	5377,6±236,3	11,2±1,8	241,2±15,1	2634,3±249,3
детрит	9,4±1,2	29,5±4,2	60,2±5,4	232,4±18,7	1405,8±149,7	22,6±5,2	338,3±16,4	1155,1±83,5
<i>C. corniculata</i>	8,0±0,6	18,8±2,7	138,3±22,0	627,6±46,4	695,4±41,3	6,5±0,6	1555,5±55,5	240,3±13,9
<i>Laminaria rodriguezi</i>	6,6±0,7	3,9±0,3	161,7±9,4	990,7±99,0	3057,3±196,3	25,7±2,5	771,4±51,6	2234,2±329,4
<i>Padina pavonia</i>	4,3±0,5	58,4±5,0	1222,0±87,0	314,1±33,9	54,6±3,9	3,3±0,4	9958,8±1232,3	2255,0±295,5
<i>Phyllophora nervosa</i>	3,5±0,3	21,3±1,8	655,9±43,0	747,0±111,6	11817±1400,8	3,8±0,2	1233,4±174,1	2736,2±112,1
Фукоидан бария								
<i>C. barbata</i>	20,6±1,0	6335,5±23,5	380,5±48,0	9711,7±898,7	5164±542,0	24,7±2,9	2315,0±174,1	31412±910,2
<i>C. corniculata</i>	9,0±1,0	—	105,3±6,3	2566,0±194,4	12225,0±1030,5	150,7±11,0	1079,3±107,1	17544±1051,1
Десорбция (%)								
Альгиновые кислоты								
<i>C. barbata</i>	81,0±4,0	85,0*	97,4±2,8	61,6±1,8	59,8±2,7	31,5±3,1	37,2±1,2	90,7±0,7
<i>C. corniculata</i>	85,4±1,0	81,0*	30,9±3,0	92,3±1,5	89,2±1,6	28,8±2,5	7,5±0,8	89,6±0,8
Альгулеза								
<i>C. barbata</i>								
живая	91,0±0,2	93,9±0,7	56,9±7,4	99,4±0,7	38,1±2,8	85,0±0,8	7,1±0,4	93,5±0,8
детрит	91,5±1,1	86,4±1,6	33,3±6,0	86,5±3,3	46,9±3,3	84,3±8,3	6,1±0,1	93,5±0,8
<i>C. corniculata</i>	99,2±0,1	93,5±2,4	89,6±1,2	95,4±0,4	39,7±2,4	88,4±0,2	7,1±0,5	92,1±0,5
<i>L. rodriguezi</i>	81,7±1,6	33,4±3,1	11,8±1,4	46,5±1,6	30,6±3,0	72,6±3,0	2,4±0,2	39,8±3,8
<i>P. pavonia</i>	87,6±1,8	87,7±6,5	54,0±3,3	51,7±2,6	46,3±3,4	93,2±0,9	12,0±0,5	91,4±0,7
<i>Ph. nervosa</i>	89,0±2,0	78,9±1,9	39,4±4,0	35,4±2,0	24,3±2,8	63,2±1,7	3,3±0,5	94,9±0,4
Фукоидан бария								
<i>C. barbata</i>	88,3±1,1	44,1±2,0	94,2±0,7	46,0±4,0	40,1±2,0	75,4±3,7	1,6±0,2	92,7±1,5
<i>C. corniculata</i>	47,0±3,6	45,0±0,5	56,2±0,5	44,0±2,7	35,5±2,7	12,2±0,1	0,6±0,1	92,8±0,9

*Среднее трех определений.

Выводы

1. Альгулеза исследуемых водорослей благодаря высоким сорбционным свойствам относительно Co^{57} , Zn^{65} , Y^{91} и Ce^{144} может повышать общее количество радионуклида, извлекаемого гидробионтами из окружающей среды.

2. Альгулеза из свежих водорослей *C. barbata* более интенсивно концентрирует изотопы Mn^{54} , Fe^{55} , Co^{57} , Zn^{65} и Ce^{144} , чем образцы из разлагающихся организмов, что, по-видимому, связано с некоторым изменением структуры полисахарида в процессе детритообразования.

3. Альгиновые кислоты из *Cystoseira* можно рассматривать как концентраторы Fe^{55} , Sr^{90} , Y^{91} и Ce^{144} . Концентратором Mn^{54} , Co^{57} , Zn^{65} , Y^{91} и Ce^{144} в *Cystoseira* может быть бариевый комплекс фукоидана (его образование потенциально возможно во внутриклеточных растворах разлагающихся водорослей). Высокие сорбционные свойства делают его весьма перспективным для целей извлечения Co^{57} , Y^{91} и Ce^{144} из окружающей среды (коэффициенты распределения в системе морская вода — фукоидан бария соответственно 5240, 790 и 800 ед.).

4. В связи с высокими коэффициентами накопления и прочности фиксации Mn^{54} , Fe^{55} , Zn^{65} и Y^{91} некоторыми видами полисахаридов необходимо учитывать возможность концентрирования их в морской сублиторали при отмирании водорослей и образовании детрита.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барашков Г. К. 1963. Химия водорослей. Изд-во АН СССР, М.
2. Кизеветтер И. В., Грюнер В. С., Евтушенко В. А. 1967. Переработка морских водорослей и др. промысловых водных растений. Изд-во «Пищ. пром.», М.
3. Лазоренко Г. Е., Поликарпов Ф. Г. 1972. Альгиновая кислота и механизм фиксации радионуклидов бурными водорослями. В кн.: «Радиац. и хим. экол. гидробионтов», изд-во «Наукова думка», К.
4. Поликарпов Ф. Г. 1967. Проблемы радиационной и химической экологии морских организмов. «Океанология», 7, 4.
5. Рындина Д. Д. 1973. Роль некоторых высокомолекулярных соединений бурных водорослей в извлечении стронция-90 из морской воды. «Гидробиол. ж.», 9, 2.
6. Hampson M. A. 1967. Uptake of radioactivity by aquatic plants and location in the cells. «J. Exper. Bot.», 18, 54.
7. Haug A. 1964. Composition and properties of alginates. «Norwegian Inst. of Seaweed Res. Rep.», N. T. H. TRYKK, 30.
8. Percival E., McDowell R. H. 1967. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. «Acad. press», London — New-York.
9. Polikarpov G. G. 1966. Radioecology of aquatic organisms. North-Holland Publ., Co. Reinhold Book Div., Amsterdam — New-York.

Институт биологии южных морей АН УССР,
Севастополь

Поступила 28.XI 1973 г.

D. D. RYNDINA

ACCUMULATION AND FIXATION OF SOME RADIONUCLIDES BY ALGA POLYSACCHARIDES

Summary

Experimental researches on radionuclides sorption and desorption by alginic acids, algulose, barium fucoidan of different origin showed that algulose of the macrophytes (*Cystoseira barbata*, *C. corniculata*, *Padina pavonia*, *Laminaria rodriguesi*, *Phyllophora nervosa*) is a concentrator of ^{57}Co , ^{65}Zn , ^{91}Y and ^{144}Ce . Alginic acids absorb considerable quantity of ^{55}Fe , ^{90}Sr , ^{91}Y and ^{144}Ce from sea water. High sorption properties are established for a barium complex of fucoidan, a compound which may be rather promising for extracting ^{57}Co , ^{91}Y and ^{144}Ce from the environment.