

УДК 582.272+55.464

РОЛЬ НЕКОТОРЫХ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ В ИЗВЛЕЧЕНИИ СТРОНЦИЯ-90 ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Д. Д. РЫНДИНА

(Институт биологии южных морей АН УССР, Севастополь)

Обработка живых и убитых автоклавированием *Cystoseira barbata* 0,15 н. раствором соляной кислоты снижает коэффициент накопления ими Sr-90 в 3—5 раз, что связывается с изменением физико-химических свойств компонентов клеток и переходом в раствор некоторых из них при обработке.

При изучении процессов концентрирования стронция-90 морскими растениями было обнаружено, что он легко извлекается из морской воды живыми и мертвыми бурыми водорослями [13]. Высказано также предположение, что процессы извлечения этого элемента из морской воды связаны со структурами, которые при гибели организмов разрушаются не сразу [5]. Каковы эти структуры?

По химическому составу бурые водоросли отличаются от других типов морских растений. Они содержат значительное количество (73—74%) простых и сложных углеводов (табл. 1), 1—3% липидов, 5—15% белков. Содержание золы достигает 20—30% сухого веса [2, 3], а в исключительных случаях — 40—47,5% [1]; pH внутриклеточных растворов лежит в пределах 1—6 [10, 11].

Несмотря на большой фактический материал по содержанию в бурых водорослях отдельных классов органических соединений все еще

Таблица 1

Углеводный состав бурых водорослей *Laminariales* (а)
и *Fucales* (б)

Вещество	Содержание, % сухого вещества	Литературный источник
Простые углеводы	(а) 1,2—28,9	[4, 14, 15]
Маннит	(б) 1,0—6,5	[4]
Сложные углеводы		
Ламинаран	(а) 20—36	[4]
	(б) 2—10	[6, 7]
Фукоидан	(а) Не превышает 4	[16]
	(б) 13—20	[9, 12]
Альгиновая кислота	(а) 11,8—36,6	[4]
Альгулеза	(а) 3—10	[8]
	(б) 1,25—4,75	[8]

остается неясной роль последних в извлечении осколочных радионуклидов из окружающей среды.

В связи с этим нами проведены экспериментальные исследования, целью которых было выяснение роли полисахаридов бурых водорослей в извлечении стронция-90 из морской воды. В настоящей работе освещены вопросы: накопление и фиксация стронция-90 живыми, убитыми и разлагающимися талломами *Cystoseira barbata*, альгиновыми кислотами (полимерами *l*-гулурановой и *d*-маннурановой кислот) с водорослевыми компонентами, а также изменение содержания альгиновых кислот и количества выделенных металлов в процессе детритообразования и обработки водорослей кислотами различной концентрации.

Методика. Коэффициенты накопления стронция-90 живыми растениями и обработавшимся из них детритом определяли по описанной методике [13]. Обработанные в автоклаве АВ-2 водоросли помещали в аквариумы с отфильтрованной морской водой, куда однократно вносили хлорид стронция для создания активности 10^{-5} кюри/л. Через определенные интервалы времени из каждого аквариума брали по три пробы воды и разлагающихся водорослей для установления активности. Водоросли ополаскивали в чистой морской воде, обсушивали фильтровальной бумагой, сушили до постоянного веса при температуре $100-105^{\circ}\text{C}$, а затем готовили пробы для радиометрических измерений. Вес навесок не превышал 8 мг/см^2 .

Все радиометрические измерения проводили на установке Б-4 со счетчиком СБТ-13. Радиоактивность проб измеряли после установления равновесия стронция-90 с иттрием-90.

Относительная ошибка измерений не превышала 5%. При обработке результатов использованы методы математической статистики.

Для изучения сорбционных свойств альгиновых кислот с водорослевыми компонентами высушенные и обработанные в автоклаве водоросли опускали в 0,15 н. раствор соляной кислоты на 36 ч, промывали дистиллированной водой до нейтральной реакции и помещали в морскую воду с активностью 10^{-5} кюри/л относительно стронция-90. Дальнейшая схема проведения эксперимента существенно не отличалась от описанной выше.

Пробы водорослей и их разлагающиеся части, альгиновые кислоты с водорослевыми компонентами, взятые для определения коэффициентов накопления стронция-90, анализировали на содержание в них альгиновых кислот методом обратного титрования. Для этого пробы промывали дистиллированной водой, высушивали в вакуумном шкафу при температуре 40°C в течение 4—5 дней, а затем использовали для приготовления навесок по 0,5 г.

Навеску помещали в 50 мл 0,15 н. раствора соляной кислоты на 12 ч, отфильтровывали, промывали дистиллированной водой и спиртом до нейтральной реакции, предварительно определив рН полученного раствора. Отмытые пробы заливали на 1 ч 25,0 мл 0,1 н. раствора едкого натра, изолировав от внешней среды хлоркальциевой трубкой, и оттитровывали 0,1 н. раствором соляной кислоты. Конец титрования определяли с помощью рН-метра.

Расчеты производили по формуле:

$$A = \frac{(V_{\text{щ}} - V_{\text{к}}) \cdot 180,5}{H(100 - B)},$$

где A — количество альгиновой кислоты, %; $V_{\text{щ}}$ — количество 0,1 н. раствора щелочи, добавленной к навеске, мг; $V_{\text{к}}$ — количество 0,1 н. раствора кислоты, израсходованной на титрование щелочи, мг; H — навеска, г; B — влажность пробы, %; 180,5 — титр 0,1 н. альгиновой кислоты, умноженный на 10000.

Растворы кислот, а также остатки водорослей, не растворимые в 0,1 н. растворе едкого натра, т. е. оставшиеся после определения альгиновых кислот, анализировали на содержание стронция-90.

Для изучения влияния кислотной обработки цистозиры на изменение содержания в ней альгиновых кислот 2 г воздушносухих водорослей (промытые дистиллированной водой) помещали на 36 ч в 100 мл соляной кислоты заданной концентрации. В полученных фильтратах находили общее количество выделившихся металлов (в г-экв), а остатки водорослей использовали для количественного определения альгиновых кислот по описанной выше методике.

Результаты исследования и их обсуждение

Из приведенных данных (рис. 1) видно, что процесс накопления радиостронция в живых и обработанных в автоклаве водорослях, а также в альгиновых кислотах, содержащих водорослевые компоненты, заканчивался быстро, достигая максимума в первые—третьи сутки. При разложении водорослей и образовании детрита происходит выделение

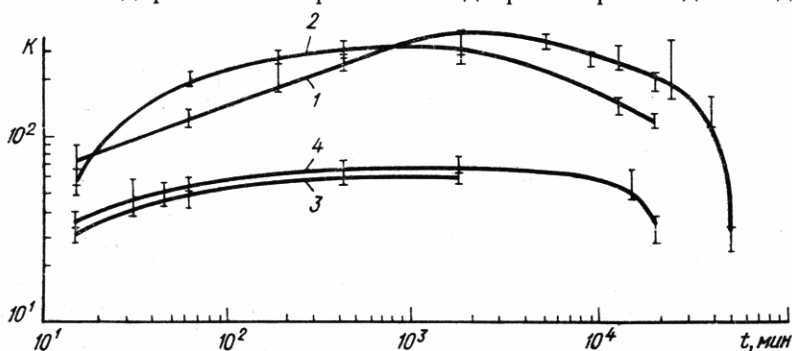


Рис. 1. Изменение коэффициентов накопления стронция-90 в *C. barbata* в процессе детритообразования:

1, 2 — живые водоросли без обработки, 3, 4 — предварительно прошедшие кислотную обработку.

стронция-90 в окружающую среду. В начале эксперимента коэффициенты накопления элемента живыми и обработанными водорослями сходны; максимальные количества извлекаемых ими радионуклидов соответственно равны 321 ± 8 и 264 ± 24 единицам в расчете на сухой вес. Живые и обработанные в автоклаве водоросли, прошедшие предвари-

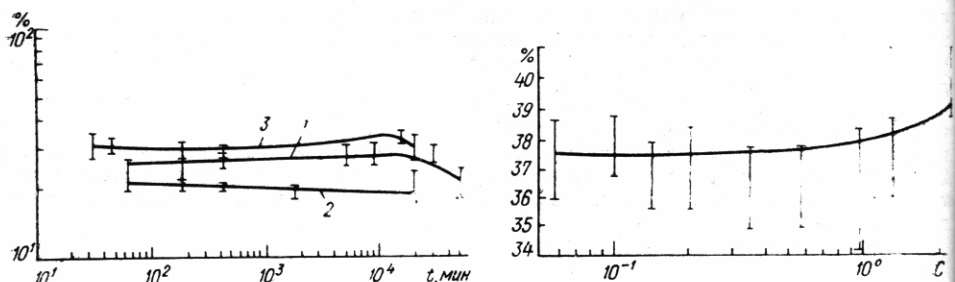


Рис. 2. Изменение содержания альгиновых кислот (%) в *C. barbata* в процессе детритообразования:

1, 2 — живые и убитые водоросли, предварительно прошедшие кислотную обработку; 3 — живые водоросли без обработки.

Рис. 3. Изменение содержания альгиновых кислот (%) в *C. barbata* при кислотной обработке.

тельную кислотную обработку 0,15н. раствором соляной кислоты (точнее — альгиновые кислоты с водорослевыми компонентами), наиболее слабо извлекали стронций из морской воды. Их максимальные коэффициенты накопления также очень сходны и в 3—5 раз меньше таковых для не обработанных в кислоте водорослей. Это, по-видимому, связано с изменением физико-химических свойств компонентов клеток и возможным извлечением некоторых из них при автоклавировании водорослей и кислотной обработке.

Первоначальное содержание альгиновых кислот (рис. 2) во всех образцах сходно. Значительного уменьшения его к концу эксперимента

при разложении водорослей и образовании детрита не наблюдается, в то время как коэффициенты накопления стронция-90 снижаются.

Изменения содержания альгиновых кислот в цистозире, прошедшей различную кислотную обработку, также не отмечено (рис. 3), хотя не исключены возможность их деградации при низких pH обрабатываемых растворов и изменение селективных свойств относительно осколочных радионуклидов в морской воде. Что касается общего количества металлов, извлекаемых при их кислотной обработке, то оно заметно возрастает при увеличении кислотности среды. Если при 0,05—0,21 н. соляной кислоты их количество составляет 78% максимального, которое может быть связано с альгиновыми кислотами (в *г-экв*), то при концентрации выше 0,5490 н. оно возрастает в 2—3 раза (табл. 2). Основная часть стронция заметно извлекается из водорослей при обработке их 0,15 н. раствором соляной кислоты.

Таблица 2

Нарушения эквивалентного соотношения альгиновых кислот и металлов, извлекаемых из *Cystoseira barbata* при их кислотной обработке

Концентрация соляной кислоты	Альгиновые кислоты		Металлы	
	%	г-экв/г водорослей	извлекаемые из 1 г водорослей, г-экв	не связанные с альгиновыми кислотами, %
0,0561	37,22	0,002080	0,001632	21,5
0,0998	37,65	0,002080	0,001760	14,5
0,1404	36,63	0,002020	0,001892	6,0
0,2068	36,90	0,002040	0,001879	8,0
0,5409	36,20	0,002010	0,002002	0
0,9480	36,08	0,002050	0,002956	43,9
1,3440	37,23	0,002060	0,004052	97,0
2,3498	39,42	0,002180	0,006403	195,0

При определении количества выделенных металлов из живых и разлагающихся частей водорослей при обработке их 0,15 н. раствором соляной кислоты обнаружено, что в опытах, проведенных по схемам «живые — детрит» и «убитые — детрит», на 1—4-е сутки выделяется сходное количество металлов (близкое при обработке живых водорослей 0,13 н. раствором соляной кислоты), а затем оно падает (табл. 3), что аналогично снижению коэффициентов накопления стронция в тех же пробах при незначительном изменении количества альгиновых кислот. Это позволяет предположить, что одним из основных факторов, определяющих сорбционные свойства альгиновых кислот, является pH клеточных растворов.

Таблица 3

Количество металлов (г-экв), извлекаемых из 1 г водорослей в процессе детритообразования

Схема опыта	Время от начала опыта, сутки						
	6 ч	1	3	4	5	12	18
Живые—детрит	0,001885	0,002240	0,002280	0,002240	0,001600	0,001620	0,001410
Убитые—детрит	0,001920	0,002000	0,002240	0,002280	0,001620	0,001510	—

Анализ распределения стронция-90 между соляной кислотой и водорослями, оставшимися после определения альгиновых кислот (рис. 4), показывает, что значительная часть радиостронция (81,4—91,5%) связана с соединениями, обладающими ионнообменными свойствами или способными переходить в раствор при обработке слабым раствором

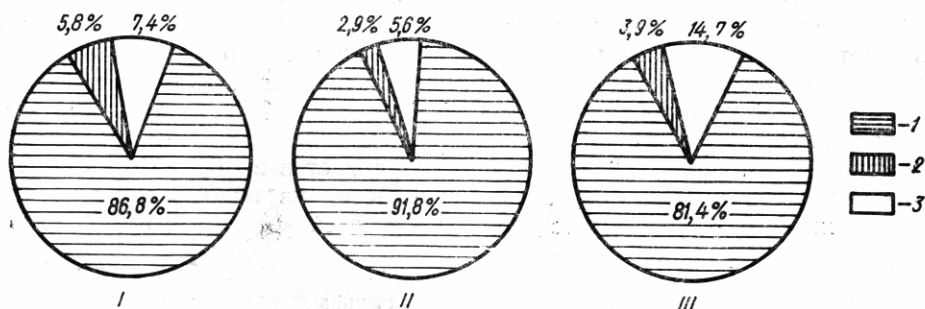


Рис. 4. Распределение стронция-90 между соляной кислотой и не растворимыми в кислоте остатками живых (I), убитых водорослей без обработки (II) и с предварительной обработкой (III):

1 — стронций-90, десорбированный кислотой, 2 — сорбированный нерастворимым остатком, 3 — перешедший в раствор щелочи и сорбированный на стенках сосудов.

соляной кислоты (ламинаран, фукоидан, альгиновые кислоты, маннит и т. д.). Доля нерастворимой «альгулезы» в извлечении радиостронция незначительна; не более 3—6% общего накопления его водорослями (в расчете на сухой вес).

Таким образом, только комплексное изучение сорбционных свойств альгиновых кислот в различных средах (в том числе и во внутриклеточных растворах цистозеры), изменения pH внутриклеточных растворов при детритообразовании, а также физико-химических свойств фукоидана, ламинарана, маннита позволит сделать первые шаги по выяснению не только роли отдельных углеводов бурых водорослей в извлечении осколочных радионуклидов, но и механизма поглощения их из окружающей среды.

Выводы

1. Уменьшение коэффициентов накопления стронция-90 в *C. barbata* при разложении и образовании детрита не сопровождается значительным уменьшением в них альгиновых кислот.

2. Разбавленные растворы соляной кислоты извлекают из цистозеры эквивалентное альгиновым кислотам количество металлов. При увеличении концентраций HCl это соотношение резко изменяется. Значительного разрушения альгиновых кислот при этой обработке не наблюдается.

3. Основная часть стронция-90 (81,4—91,5%) в *C. barbata* связана с соединениями, обладающими ионнообменными свойствами или способными переходить в раствор при обработке их слабым раствором соляной кислоты (альгиновые кислоты, фукоидан, ламинаран, маннит и т. д.).

4. Доля нерастворимых в 0,1 н. растворе NaOH соединений *C. barbata* в извлечении Sr-90 незначительна и составляет не более 3—6% общего его количества, поглощенного живой водорослью или продуктами ее разложения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Барашков Г. К. 1963. Химия водорослей. Изд-во АН СССР, М.
2. Ведринский А. И. 1938. Химический состав промысловых видов водорослей Белого моря. «Тр. Арханг. водоросл. ин-та», 1.
3. Кизеветтер И. В. 1936. О химическом составе ряда Rhodophyceae из водорослевого пояса Приморья. Вестн. Д.-В. фил. АН СССР, 20.
4. Кизеветтер И. В., Грюнер В. С., Евтушенко В. А. 1967. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. Изд-во «Пищепром», М.
5. Поликарпов Г. Г. 1967. Проблемы радиационной и химической экологии морских организмов, «Океанология», 7, 4.
6. Black W. A. P. 1948. Seasonal variation in the chemical composition of some of the Littoral seaweeds common to Scotlad. Pt 1. «J. Soc. Chem. Ind.», 67, 4, 5.
7. Black W. A. P. 1949. Seasonal variation in the chemical composition of some of the Littoral seaweeds common to Scotland. Pt 2. «J. Soc. Chem. Ind.», 68, 6.
8. Black W. A. P. 1950. The effect of the depth of immersion on the chemical constitution of some of the sublittoral seaweeds common to Scotland. «J. Soc. Chem. Ind.», 69, 6.
9. Black W. A. P. 1954. The seasonal variation in the combined L-fucose content of the common British Laminariaceae and Fucaceae. «J. Sci. Food and Agric.», 5, 9.
10. Eppley R. W., Bovell C. R. 1958. Sulfuric acid in *Desmarestia*. «Biol. Bull. mar. Biol. Lab.», Wood's Hole, 115.
11. Hampson M. A. 1967. Uptake of radioactivity by aquatic plants and location in the cells. «J. Experim. Botany», 18, 54.
12. Kylin H. 1913. Zur Biochemie der Meeresalgen. «L. physiol. Chem.», 83, 171.
13. Polikarpov G. G. 1966. Radioecology of Aquatic Organisms. North-Molland Publ. Co. Reinhold Book Div., Amsterdam, New-York.
14. Ricard M. P. 1930. Les constituants glucidiques des algues brunes. «Ann. Inst. Oceanogr.», 8, 101.
15. Ricard M. P. 1931. Les consituants glucidiques des Laminaries: nature, variations, saisonnieres. «Bull. Soc. chim. biol.», 13.
16. Sannié C. 1950. Sur la composition des algues des îles Kerquelen. «Acad. Sci.», 231.

Поступила 28.VI 1971 г.

A ROLE OF SOME HIGH MOLECULAR COMPOUNDS OF THE BROWN ALGAE IN THE STRONTIUM-90 EXTRACTION FROM THE SEA WATER

D. D. RYNDINA

(Institute of Southern Seas Biology, Academy of Sciences,
Ukrainian SSR, Sevastopol)

Summary

The treatment of living and killed by autoclaving tissues of *Cystoseria barbata* by 0.15 n solution of hydrochloric acid, 3 to 5 times decreases the Sr^{90} accumulation. This is connected with physical-chemical peculiarities of the cell components, and with the fact that some of these components may transfuse into the solution during the treatment.

On the ground of the fact, that essential mass of Sr^{90} , as well as other metals, is extracted from the algae by 0.15 n HCl solution, with just a slight decrease of algine acids content, a suggestion is expressed on the close relationships of strontium with compounds of ion exchange capacity, or with those that may transfer into solution during the hydrochloric acid treatment.