

РОЛЬ ПОЛИСАХАРИДОВ БУРОЙ ВОДОРΟΣЛИ *CYSTOSEIRA BARBATA* В ИЗВЛЕЧЕНИИ Mn ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Д. Д. Рындина и Л. И. Рожанская

Отдел радиационной и химической биологии Института биологии южных морей АН УССР, Севастополь 335000

Представлены результаты исследований концентрирования Mn^{54} из морской воды живыми, убитыми и разлагающимися талломами *C. barbata* при нормальных условиях и дефиците кислорода, а также отдельными полисахаридами (альгиновыми кислотами и альгулезой), выделенными из этих водорослей. Обнаружено, что обогащение морской воды сероводородом снижает сорбционную способность цистозеры к Mn^{54} в 7,4 (Mn^{+2}) и 9,8 (Mn^{+4}) раз и повышает концентрационную функцию ее альгиновых кислот и альгулезы детритного происхождения в 3,9 и 12,7 раз соответственно. Это, по-видимому, связано с изменением рН окружающей среды.

При выяснении роли полисахаридов бурых водорослей *Cystoseira barbata* в извлечении Sr^{90} из морской воды установлено, что основная часть этого радионуклида поглощается высокомолекулярными соединениями (81,4—91,5%), обладающими ионообменными свойствами, — альгиновыми кислотами, фукоиданом и ламинараном. Доля нерастворимых в 0,1 н. NaOH соединений составляет не более 3—6% общего количества радионуклида, поглощенного живой водорослью или продуктами ее разложения (Рындина, 1973). Какова роль этих соединений в концентрировании одного из важнейших биогенных элементов — Mn^{54} ?

Известно сравнительно немного о коэффициентах накопления стабильного и радиоактивного марганца в бурых водорослях в целом и альгиновых кислотах (Black and Mitchell, 1952; Ichikawa, 1961; Folsom et al., 1963; Рожанская, 1970). Нет сведений о значении этих полисахаридов в процессах концентрирования Mn^{54} *C. barbata* так же, как и о влиянии на эти процессы факторов окружающей среды (дефицит кислорода, содержание сероводорода, валентность соединений исследуемого радионуклида). Между тем зарегулирование стока рек изменяет солевой состав водоемов и их газовый режим, что не может не оказать влияния на механизм извлечения химических элементов гидробионтами.

В настоящей работе исследовалась роль полисахаридов черноморских бурых водорослей в извлечении Mn^{54} из морской воды при нормальных условиях и при дефиците кислорода. Рассмотрено накопление Mn^{54} талломами *Cystoseira barbata*, альгиновыми кислотами (полимерами l-гулуруновой и d-маннуруновой кислот) с водорослевыми компонентами и чистыми полисахаридами (альгиновыми кислотами и альгулезой).

На живых и мертвых образцах *Cystoseira barbata* эксперименты проводили с полисахаридами и углеводами, выделенными из этого макрофита. Для удаления фукоидана водоросль обрабатывали 0,2 н. H_2SO_4 в течение 36 час., тщательно промывали дистиллированной водой и сушили в вакуумном шкафу при $p=0,8$ атм и $t=20^\circ$ до воздушно-сухого состояния.

Ламинаран извлекали 1%-ным раствором CaCl_2 . Для изучения сорбционной способности мертвых талломов использовали высушенные образцы и водоросли, предварительно обработанные этиловым спиртом.

Альгиновые кислоты и альгулезу получали по известным методикам (Naug, 1964; Percival and McDowell, 1967). Для получения бариевого комплекса фукоидана водоросли тщательно растирали в фарфоровой ступке и обрабатывали 0,1 н. HCl в течение 12 час. при температуре 22° , затем отфильтровывали под небольшим вакуумом. Фильтрат нейтрализовали 0,1 н. NaOH и очищали от белковых примесей раствором уксуснокислого свинца. Фукоидан осаждали свежеприготовленным 0,5 н. $\text{Ba}(\text{OH})_2$. Осадок промывали раствором этилового спирта и диэтиловым эфиром и высушивали в вакуумном шкафу при $p=0,8$ атм и $t=22^\circ$.

Живые водоросли и образцы, предварительно обработанные, помещали в аквариумы с отфильтрованной морской водой с нормальным содержанием кислорода (бмл/л) и при его дефиците ($2,37-3,05$ мл/л). Дефицит кислорода создавали насыщением воды сероводородом, доводя его концентрацию до $0,5-0,7$ мл/л. В воду однократно вносили Mn^{+2} или Mn^{+4} в виде хлоридов. Через определенные интервалы времени из каждого аквариума брали параллельные пробы для радиометрических измерений. Водоросли или их разлагающиеся части ополаскивали морской водой, просушивали фильтровальной бумагой и выдерживали до постоянного веса в сушильном шкафу при $t=100-105^\circ$. Дальнейшая обработка проб существенно не отличалась от известной (Polikarov, 1966). Препараты полисахаридов в количестве $0,3-1,2$ г помещали в «активную» морскую воду и взбалтывали в конических колбах на шутель-аппарате.

После установления равновесия в системе «морская вода — полисахарид» содержание Mn^{54} в параллельных пробах воды и углеводов измеряли на γ -счетчике. Ошибка счета составляла не более 5%. Результаты выражали в виде коэффициентов накопления — K_n (отношение концентраций элемента в пробе и в морской воде), оценивая их статистически с доверительным интервалом 0,95.

Из экспериментов следует, что углеводный состав мертвых водорослей не оказывает значительного влияния на сорбцию Mn^{54} . У водорослей, содержащих все полисахариды, на 18—21 сутки K_n повышались до $69,5 \pm 8,2$ и $72,4 \pm 4,8$ единиц в расчете на сухой вес, что соответствовало изменению рН внутриклеточных жидкостей. К 31 суткам сорбционные свойства разлагающихся талломов падали до $20,9 \pm 1,1$ единиц, что, по-видимому, связано с избирательной сорбцией их структур при различных рН внутриклеточных растворов. Гидробионты, лишенные фукоидана и ламинарана, к 9 суткам (когда не наблюдалось видимого разложения водорослей) имели сходные величины K_n ($30,5 \pm 1,4$ и $36,9 \pm 2,7$). В конце эксперимента эти величины мало изменились (табл. 1).

Таблица 1

Изменение коэффициентов накопления (K_n) Mn^{54} в *Cystoseira barbata* при разложении и образовании детрита

Время от начала опыта, сутки	K_n водорослей		
	со всеми полисахаридами	без фукоидана	без ламинарана
1	$21,4 \pm 1,5$	$18,9 \pm 1,0$	$35,2 \pm 2,4$
3	$21,1 \pm 1,3$	$23,4 \pm 0,8$	$39,0 \pm 5,3$
5	$25,3 \pm 1,4$	$23,5 \pm 1,3$	$45,2 \pm 2,3$
7	$21,0 \pm 1,8$	$30,5 \pm 1,4$	$46,8 \pm 4,5$
9	$16,6 \pm 1,1$	$30,5 \pm 1,3$	$36,9 \pm 2,7$
14	$12,1 \pm 0,6$	$28,9 \pm 1,2$	$42,6 \pm 9,4$
18	$69,5 \pm 8,2$	$28,9 \pm 0,8$	$35,9 \pm 2,1$
21	$72,4 \pm 4,8$	$39,8 \pm 2,4$	$37,1 \pm 1,5$
31	$20,9 \pm 1,1$	$27,8 \pm 1,4$	$37,2 \pm 1,8$

Аналогичная картина имела место у водорослей, обработанных этиловым спиртом или находившихся в ходе опыта в морской воде, обогащенной сероводородом (при концентрации кислорода $1,5-2,0$ мл/л). При пересчете на сухой вес величина K_n соответственно составляла $43,3 \pm 3,5$ и $47,4 \pm 4,9$ единиц (рис. 1).

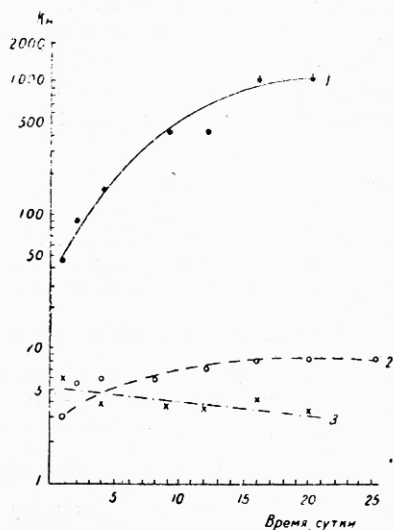


Рис. 1. Накопление Mn^{+2-54} *C. barbata*. 1 — контроль, 2 — среда с H_2S , 3 — убитые водоросли; K_n — коэффициент накопления

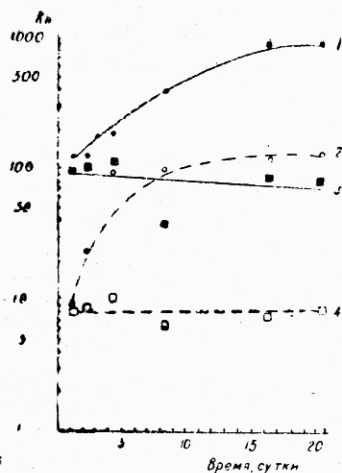


Рис. 2. Накопление Mn^{+2-54} и Mn^{+4-54} *C. barbata*. 1 — Mn^{+2-54} в контроле, 2 — Mn^{+2-54} в среде с H_2S , 3 — Mn^{+4-54} в контроле, 4 — Mn^{+4-54} в среде с H_2S ; K_n — коэффициент накопления

Живые организмы наиболее интенсивно извлекали радиомарганец в виде двух- и четырехвалентных ионов. Увеличение сероводорода в среде (содержание кислорода 2,37—3,05 мл/л) снижало их сорбционную способность в 7,4 (Mn^{+2}) и в 9,8 (Mn^{+4}) раз по сравнению с макрофитами, находившимися в морской воде с нормальным содержанием кислорода (рис. 2). K_n стабильного марганца в этих образцах *C. barbata* были значительно выше (2460—3700 и 14750—21460 единиц в расчете на сухой и сухой вес). Это указывает на существование у изученной водоросли соединений марганца, не вступающих в реакции изотопного обмена в ходе эксперимента.

Альгиновые кислоты и альгулеза детритного происхождения Mn^{54} из морской воды извлекали незначительно. Полисахарид из свежесобранных образцов водоросли сорбирует значительные количества Mn^{54} ($K_n=202,3\pm 7,6$). Это отличие, по-видимому, связано со способностью альгулезы не сразу изменять свою структуру после гибели водоросли и еще некоторое время вступать в активный обмен с ионами морской воды.

Фукоидан бария, образующийся, возможно, во внутриклеточной

Таблица 2

Коэффициенты накопления (K_n) Mn^{54} различными полисахаридами *Cystoseira barbata*

Полисахарид	K_n в морской воде	
	с нормальным содержанием O_2	обогащенной H_2S
Альгиновые кислоты	$8,6\pm 0,9$	$303,0\pm 6,0$
Альгулеза:		
из свежих водорослей	$202,0\pm 7,6$	$53,1\pm 11,0$
из детрита	$29,5\pm 4,2$	$229,0\pm 18,0$
Фукоидан бария	$6335,0\pm 23,0$	$3005,0\pm 202,0$

жидкости цистозир, концентрирует радиомарганец ($K_n = 6335,5 \pm 23,5$). При изменении pH морской воды и обогащении ее сероводородом повышаются K_n радиомарганца в альгиновых кислотах ($302,8 \pm 5,9$) и альгулезе детритного происхождения ($228,7 \pm 18,4$) и снижается в два раза ($3004,8 \pm 201,6$) сорбционная способность фукоидана бария (табл. 2).

Литература

- Рындина Д. Д. 1973. Роль некоторых высокомолекулярных соединений бурых водорослей в извлечении стронция-90 из морской воды. Гидробиол. ж., 9, 2: 34—38.
- Рожанская Л. И. 1970. Содержание цинка и марганца в воде и гидробионтах Средиземного моря. В сб.: Радиоэкологические исследования Средиземного моря, «Наукова думка»: 171—182.
- Black W. A. P., Mitchell R. L. 1952. Trace elements in the common brown algae in sea water. J. Marine biol. ass., 30, 3: 575—583.
- Folsom T. R., Young T. R., Johnson J. N., Pillai K. C. 1963. Manganese-54 and zinc-65 in coastal organisms of California. Nature, 200, 4904: 327—329.
- Haug A. 1964. Composition and properties of alginates. Norwegian inst. of seaweeds res., Rep. 30: 10—13, 109—110.
- Ichikawa R. 1961. On the concentration factors of some important radionuclides in the marine food organisms. Bull. Japan soc. sci. fish., 27, 1: 66—74.
- Polikarpov G. G. 1966. Radioecology of aquatic organisms. North-Holland Publ. Co. Reinhold Book Div., Amsterdam—N.-Y.: 134—136.
- Percival E. and McDowell R. 1967. Chemistry and enzymology of marine algal Polysaccharides. Lond.—N.-Y., Acad. Press.

Поступила 10 X 1974

ROLE OF POLYSACCHARIDES OF THE BROWN ALGA CYSTOSEIRA BARBATA IN Mn^{54} EXTRACTION FROM SEA WATER

D. D. Ryndina and L. I. Rozhanskaya

Department of Radiation and Chemical Biology, Institute of Biology of Southern Seas, Academy of Sciences of the Ukrainian SSR, Sevastopol 335000

SUMMARY

The Black Sea algae *Cystoseira barbata*, both alive and decomposing, and some polysaccharides excreted from these algae were used to extract Mn^{54} from sea water. H_2S added to sea water was found to decrease the *Cystoseira* absorption capacity to Mn^{54} 7,4 (Mn^{+2}) and 9,8 (Mn^{+4}) times as much. At the same time a concentrating function of alginic acids and algulose of detritus origin was observed to increase 3,9 and 12,7 times as much, respectively. It is assumed that these phenomena are in connection with environmental pH changes.