

УДК 577.1

**РОЛЬ ПОЛИСАХАРИДОВ
CYSTOSEIRA BARBATA (GOOD ET WOOD) AG.
 В ИЗВЛЕЧЕНИИ НЕКОТОРЫХ РАДИОНУКЛИДОВ
 ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ**

Д. Д. РЫНДИНА, Г. Г. ПОЛИКАРПОВ

(Институт биологии южных морей АН УССР, г. Севастополь)

Показана роль фукоидана, ламинарана и альгулезы *C. barbata* в извлечении Ca^{45} , Mn^{54} , Sr^{90} , Y^{91} и Ce^{144} из морской воды.

В связи с изучением процессов миграции искусственно-радиоактивных веществ в морских акваториях проведены обширные работы по определению в гидробионтах различных радионуклидов и собирается фактический материал по величинам коэффициентов их накопления морскими растениями. В частности, выявлены биоконцентраты Sr^{90} (бурые водоросли), Zr^{95} и радионуклидов редкоземельных элементов (зеленые и красные водоросли) [12, 14].

Высказано предположение, что избирательная сорбция макрофитами (живыми и мертвыми) отдельных радионуклидов связана с их структурными образованиями и биохимическим составом [5, 6]. Предприняты первые шаги по выяснению механизмов извлечения радионуклидов морскими растениями [4, 6]. Для определения значимости некоторых образований клеточных структур в этом процессе нами проведены эксперименты с полисахаридами *C. barbata* по извлечению ими Ca^{45} , Mn^{54} , Sr^{90} , Y^{91} и Ce^{144} из морской воды.

Материал и методика. Опыты проводили как с высушеными образцами водорослей, содержащими все полисахариды или исключающие некоторые из них (фукоидан, ламинаран), так и с отдельными углеводами (альгиновые кислоты и альгулеза), выделенными из растений.

Для удаления фукоидана воздушно-сухие водоросли обрабатывали 0,2 н. раствором серной кислоты в течение 36 ч, тщательно отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, затем сушили в вакуумном шкафу при 0,8 ат и 40°С. Ламинаран извлекали с помощью 1%-ного раствора хлористого кальция. Альгиновые кислоты и альгулезу получали по описанной методике [3, 10, 11].

Образцы водорослей, полисахаридов помещали в сосуды с отфильтрованной морской водой, куда вносили изотоп в виде хлорида, не содержащего изотопного носителя, для создания активности 10^{-5} кюри/л*. Через определенные интервалы времени из каждого аквариума брали три пробы воды, водорослей или полисахаридов для выяснения активности. Водоросли или их разлагающиеся части ополаскивали в чистой морской воде, обсушивали фильтровальной бумагой, доводили до постоянного веса при 100—105°С, затем использовали для радиометрических измерений (вес навесок не превышал 8 мг/см²). Последние проводили на установке Б-2 со счетчиком МСТ-17 и установке для γ-счета, в которую входят ААДО-1, ВС-22, ПП-8 с датчиком УСД-1. Радиоактивность проб измеряли после установления равновесия Sr^{90} с Y^{91} . Учитывали самопоглощение излучений в пробах. Результаты обработаны с помощью методов математической статистики.

* В черноморской воде содержится $\text{Ca} 2,9 \cdot 10^{-1}$, $\text{Mn} 0,6 \cdot 10^{-6}$, $\text{Sr} 0,5 \cdot 10^{-2}$ г/л [7, 13]. Концентрация Ce в морской воде чрезвычайно мала: 10^{-9} г/л [8].

тистики. Параметры оценивали с точностью, соответствующей доверительной вероятности, равной 0,95.

Для выяснения сорбционной способности альгиновых кислот и альгулезы в закрытые конические колбы с 50 мл «активной» морской воды помещали 0,1—0,3 г полисахарида. Колбы взбалтывали на штуттель-аппарате ($t = 18^\circ\text{C}$) и после установления равновесия в системе полисахарид — морская вода из каждого сосуда брали параллельные пробы воды и углеводов для радиометрических измерений.

Сорбцию Sr⁹⁰ альгиновыми кислотами изучали во внутриклеточных жидкостях живой и разлагающейся цистозиры. Для получения этих растворов водоросли помещали в аквариум с морской водой; через 2, 14, 18, 28 и 31 сутки отбирали пробы организмов. Сначала их ополаскивали дистиллированной водой, обсушивали фильтровальной бумагой, затем растирали в фарфоровой ступке. Клеточный сок отделяли от субстрата на центрифуге (ускорение 18 тыс. g). Активную реакцию полученного раствора измеряли на pH-метре типа ЛТМ-60М. В раствор вносили однократно хлорид стронция для создания активности 10^{-5} кюри/л и 0,3 г альгиновых кислот.

Дальнейшая обработка проб существенным образом не отличалась от описанной выше методики.

Сорбционная способность образцов водорослей и полисахаридов выражали коэффициентами накопления (К. н.— отношение концентрации элемента в объекте к таковой в морской воде) в расчете на сухой вес.

Результаты исследования и их обсуждение

Все радионуклиды в зависимости от величин коэффициентов накопления их образцами водорослей (рис. 1, табл. 1) можно разбить на две биохимические группы. К первой отнесем Mn⁵⁴, Y⁹¹ и Ce¹⁴⁴, ко второй — Ca⁴⁵ и Sr⁹⁰.

Удаление фукоидана из цистозиры заметного влияния на концентрирование радионуклидов первой группы из морской воды не оказывает. Некоторые различия в величинах коэффициентов накопления, полученные в ходе экспериментов, вероятно, связаны с изменениями внутриклеточных систем водорослей в процессе предварительной их обработки. Выравнивание условий к 31-м суткам (повышение pH внутриклеточных растворов до 7,25—7,40) сглаживает различия. При этом для одних радионуклидов (Y⁹¹) коэффициенты накопления к моменту разложения цистозиры снижаются (83 ± 39 ; 755 ± 27 и 726 ± 22), для Ce¹⁴⁴ — повышаются. Если к седьмым суткам (видимое разложение образцов не зафиксировано) [2] величины коэффициентов накопления радиоцерия мертвыми водорослями достигали 1462 ± 74 , а образцами, лишенными фукоидана и ламинарана, — 1578 ± 100 и 200 ± 18 , то к концу эксперимента они возрастили соответственно до $13\,526 \pm 663$ и $11\,575 \pm 222$. В отношении Mn⁵⁴ сорбционная способность мертвой цистозиры и

Таблица 1
Изменение коэффициентов накопления Sr⁹⁰ в
C. barbata

Продолжительность опыта, сутки	Образцы цистозиры		
	содержащие все полисахариды	без фукоидана	без ламинарана
3	$228 \pm 3,3$	$76,1 \pm 3,1$	$132 \pm 3,3$
7	$286 \pm 6,0$	$63,7 \pm 2,6$	$135 \pm 6,2$
9	$286 \pm 10,3$	$68,7 \pm 1,9$	$116 \pm 2,9$
15	$233 \pm 15,5$	$70,5 \pm 3,5$	$122 \pm 3,8$
21	$179 \pm 8,6$	$56,6 \pm 3,3$	$121 \pm 3,8$
24	$103 \pm 2,6$	$56,6 \pm 4,8$	$115 \pm 6,5$
28	$56 \pm 6,9$	$61,9 \pm 2,2$	$101 \pm 9,7$
31	$58 \pm 4,6$	$61,0 \pm 4,8$	$96 \pm 2,9$

образцов, прошедших специальную обработку, к концу опытов не претерпевает значительных изменений.

Радионуклиды второй биохимической группы сорбируются образцами водорослей, лишенных фукоидана, значительно хуже. Фукоидан в цистозире может выступать в роли концентратора Ca^{45} и стимулятора процессов фиксации Sr^{90} альгиновыми кислотами. И действительно, реакция среды внутриклеточных жидкостей изменяется от 5,87 у живой

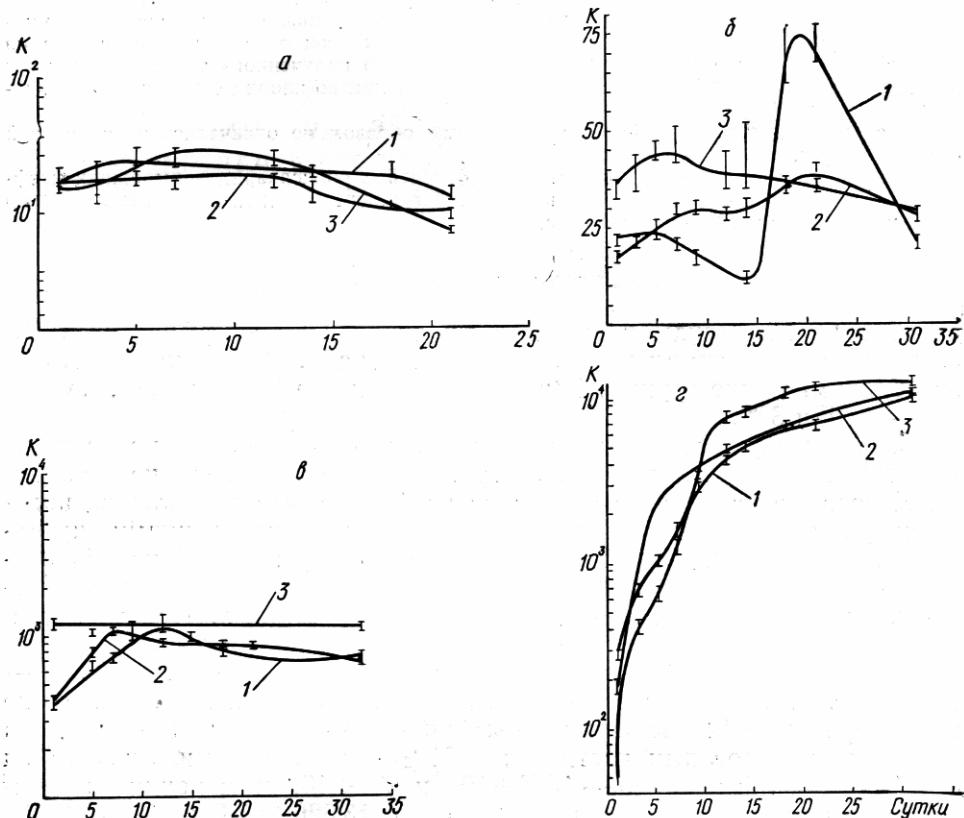


Рис. 1. Изменение коэффициентов накопления радионуклидов *C. barbata* в процессе дегидратации:

a — Ca^{45} ; *б* — Mn^{54} ; *в* — Y^{89} ; *г* — Sr^{90} .
1 — мертвые водоросли без обработки, 2, 3 — предварительно прошедшие обработку 0,2 н. раствором H_2SO_4 и 1%-ным раствором CaCl_2 .

цистозиры до 7,4 в результате процесса дегидратации, что не может не отразиться на величинах коэффициентов накопления Sr^{90} как разлагающимися водорослями в целом, так и отдельными полисахаридами.

Изучение сорбционных свойств альгиновых кислот во внутриклеточных жидкостях живой и разлагающейся цистозиры подтверждает это. Коэффициент накопления радиостронция в альгиновых кислотах при pH 5,87 равен 383, а при повышении pH до 7,4 он снижается до 31,0 (табл. 2). Если учесть, что содержание альгиновых кислот в водорослях составляет 37,2%, а коэффициент накопления Sr^{90} в них при pH 7,4 равен 320 (в расчете на сухой вес), то можно с уверенностью сказать, что значительная часть радионуклида в цистозире поглощается этим видом полисахарида.

Только лишь изменением сорбционных свойств альгиновых кислот при повышении pH внутриклеточных растворов нельзя объяснить уменьшение коэффициентов накопления Ca^{45} в образцах, лишенных фукоида: во-первых, коэффициенты накопления Ca^{45} в альгиновых кислотах невелики ($18,1 \pm 1,4$); во-вторых, к концу эксперимента для всех исследуемых образцов они существенных изменений не претерпевают (рис. 2). Остается предположить, что именно фукоидан принимает участие в из-

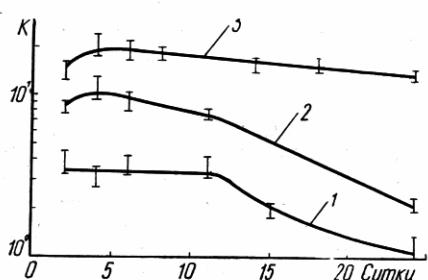


Рис. 2. Изменение коэффициентов накопления Ca^{45} альгулезой [1, 3] и Sr^{90} альгиновыми кислотами [2] *C. barbata* при дегритообразовании.

Таблица 2
Изменение коэффициентов накопления Sr^{90} альгиновыми кислотами во внутриклеточных растворах *C. barbata* в зависимости от pH

Продолжительность опыта, сутки	pH растворов	K. н. Sr^{90}
Тотчас	5,87	383
2	5,88	382
14	6,17	294
18	6,40	35,4
28	7,40	31,4
31	7,40	31,0

Таблица 3
Коэффициенты накопления радионуклидов полисахаридами

Полисахарид	Ca^{45}	Mn^{54}	Sr^{90}	Y^{91}	Ce^{144}
Альгиновые кислоты Альгулеза	$18,1 \pm 1,4$	$3,6 \pm 0,9$	$439 \pm 19,1$	$121 \pm 2,9$	$346 \pm 18,1$
из свежих образцов	$3,8 \pm 0,4$	$202 \pm 7,6$	$11,2 \pm 1,8$	$241 \pm 15,1$	2634 ± 249
из дегрита	$9,4 \pm 1,2$	$29,5 \pm 4,2$	$22,6 \pm 5,2$	$338,3 \pm 14$	$1155,1 \pm 85$

влечении Ca^{45} из окружающей среды. Об этом свидетельствуют результаты экспериментальных исследований химического состава полисахарида, присутствующего во внутриклеточных жидкостях водорослей в растворенном виде [1]. Далее, в состав клеточных структур цистозиры входят высокомолекулярные соединения, способные также в большей или меньшей степени извлекать Ca^{45} из морской воды. К числу последних можно отнести структурные полисахариды — альгиновые кислоты и альгулезу, — для которых величины коэффициентов накопления радиостронция лежат в пределах 3,8—9,4. Значение альгулезы в концентрировании Sr^{90} невелико; это подтверждает количество радионуклида, остающегося в обогащенных альгулезом водорослях [5], а также невысокие коэффициенты накопления его в чистом полисахариде в течение длительного эксперимента (см. рис. 2).

Альгиновые кислоты и альгулезы цистозиры играют роль в концентрировании Y^{91} и Ce^{144} из морской воды (табл. 3).

Выводы

1. Удаление фукоидана из цистозиры не оказывает заметного влияния на ее сорбционные свойства в процессе разложения в отношении Mn^{54} , Y^{91} и Ce^{144} . Вместе с тем фукоидан цистозиры может выступать

в роли концентратора Ca^{45} и Sr^{90} и стимулятора процессов фиксации Sr^{90} альгиновыми кислотами.

2. Резкое уменьшение величин коэффициентов накопления Sr^{90} в разлагающейся цистозире может быть связано с уменьшением сорбционных свойств ее отдельных полисахаридов (особенно альгиновых кислот) при изменившихся pH внутриклеточных растворов.

3. Альгиновые кислоты и альгулеза цистозиры принимают участие в концентрировании Y^{91} и Ce^{144} из морской воды. Значение же водорослевой клетчатки в извлечении Ca^{45} и Sr^{90} в этих процессах невелико.

ЛИТЕРАТУРА

- Барашков Г. К. 1963. Химия водорослей. Изд-во АН СССР, М.
- Калугина-Гутник А. А. 1974. Биология и продуктивность массовых видов фитобентоса Черного моря. В кн.: «Биол. прод. юж. морей», изд-во «Наукова думка», К.
- Кизеветтер И. В., Грюнер В. С., Евтушенко В. А. 1967. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. Изд-во «Пищ. пром.», М.
- Лазоренко Г. Е., Поликарпов Г. Г. 1972. Альгиновая кислота и механизм фиксации радионуклидов бурыми водорослями. В кн.: «Радиац. и хим. экол. гидробионтов», изд-во «Наукова думка», К.
- Поликарпов Г. Г. 1967. Проблемы радиационной и химической экологии морских организмов. «Океанология», 7, 4.
- Рындина Д. Д. 1973. Роль некоторых высокомолекулярных соединений бурых водорослей в извлечении стронция-90 из морской воды. «Гидробиол. ж.», 9, 2.
- Соколова И. А. 1971. Кальций, стронций-90 и стронций в морских организмах. Изд-во «Наукова думка», К.
- Goldberg E. D. 1965. Minor constituents in sea water. In: J. P. Riley a G. Skirrow (ed.) «Chem. Oceanogr.», 1, Acad. Press, New-York.
- Hampson M. A. 1967. Uptake of radioactivity by aquatic plants and location in three cells. «J. Exper. Botany», 18, 54.
- Haug A. 1964. Composition and properties of alginates. Norwegian Inst. Seaweeds Res. N.T.H. TRYK.K., Rep. 30.
- Percival E., McDowell R. H. 1967. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. Acad. Press., London — New-York.
- Polikarpov G. G. 1966. Radioecology of aquatic organisms. North Holland Publ. Co. Reinold Book Div. Amsterdam — New-York.
- Spencer D. W., Brewer P. G. 1971. Vertical advection diffusion and redox potential as controls on the distribution of manganese and other trace metals dissolved in waters of the Black sea. «J. Geophys. Res.», 76, 24.
- Sponer G. M. 1949. Observations of absorption of radioactive strontium and yttrium by marine algae. «J. Marine Biol. Ass.U.K.», 28, 3.

Поступила 28.XI 1973 г.

ROLE OF *CYSTOSERIA BARBATA* (GOOD ET WOOD) A G. POLYSACCHARIDES IN EXTRACTION OF CERTAIN RADIONUCLIDES FROM SEAWATER

D. D. RYNDINA, G. G. POLIKARPOV

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

Summary

The role of fucoidan, laminaran and algulose of *Cystoseira barbata* in extraction of Ca^{45} , Mn^{54} , Sr^{90} , Y^{91} and Ce^{144} from sea water is shown.

A decrease in the Sr^{90} concentration factor value in decomposing algae is probably connected with relaxation of sorption properties of the alga polysaccharides when pH of intracellular solutions changes.

The algal cellulose is of small significance in Ca^{45} and Sr^{90} extraction due to their small concentration factors.