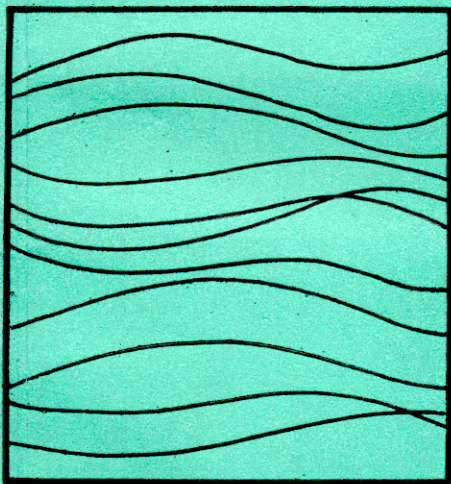




**РАДИАЦИОННАЯ
И ХИМИЧЕСКАЯ
ЭКОЛОГИЯ
ГИДРОБИОНТОВ**

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР

ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ

ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ МОРЕЙ

им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

ПРОВ 2010

**РАДИАЦИОННАЯ
И ХИМИЧЕСКАЯ
ЭКОЛОГИЯ
ГИДРОБИОНТОВ**

*Под редакцией член-корр. АН УССР
Г. Г. ПОЛИКАРПОВА*

Институт биологии
южных морей АН УССР

БИБЛИОТЕКА

№ 24359

ИЗДАТЕЛЬСТВО «НАУКОВА ДУМКА»
КИЕВ — 1972

В книге описаны оригинальные методы исследования, приведены новые результаты изучения динамики физико-химического превращения радионуклидов многовалентных элементов в морской среде, накопления различных химических форм отдельных радионуклидов морскими организмами и выявления депо некоторых химических элементов в морских водорослях.

Рассчитана на научных сотрудников, аспирантов и студентов, специализирующихся в области океанографии, радиэкологии, морской биологии, гидробиологии, общей экологии, биогеохимии, охраны природы и химической добывающей промышленности.

Рецензенты:

докт. хим. наук В. П. Баранник,
канд. техн. наук А. Ф. Бессонов

Редакция биологической литературы
Зав. редакцией В. Л. Щитковская

ПРЕДИСЛОВИЕ

Развитие радиоэкологии морских организмов (Морская радиоэкология, 1970) и химической экологии гидробионтов (Виноградов, 1967) привело к объединению их в новую область науки — радиационную и химическую экологию (Поликарпов, 1967; Попов, 1971), в комплекс задач которой входит изучение закономерностей взаимодействия морских гидробиологических систем (от особей до сообществ) с химическими и радиоактивными компонентами среды. Прямое отношение к этой новой области имеют близкие к ней экологическая биохимия и биохимия моря.

В предлагаемой книге мы ограничиваемся изложением тех вопросов, которые поставлены и решаются преимущественно коллективом отдела радиобиологии Института биологии южных морей АН УССР — радиоэкологами, хемозкологами и хемобиониками. Большое значение имеет вклад крупного специалиста в области кибернетики моря чл.-корр. АН УССР В. И. Беляева (Морской гидрофизический институт АН УССР), написавшего главу об уравнениях обмена радионуклидами между морскими организмами и средой.

Как известно, многие исследователи отмечали чрезвычайно широкую вариабильность параметров накопления некоторых радионуклидов, в первую очередь цезия-144 и иттрия-91. Нашими экспериментами во время Советско-Кубинской морской экспедиции в 1964—1965 гг. (Гавана, Институт океанологии, Национальный аквариум, департамент радиоэкологии) было показано, что коэффициенты накопления цезия-144 резко отличались у одних и тех же видов организмов (при прочих равных условиях), если цезий-144 вносили в аквариумы с морской водой из рабочих растворов, один из которых был многолетним (при очень низком pH), а другой — свежеприготовленным на дистиллированной воде (при нейтральном pH). После обсуждения нами этого вопроса с А. Я. Зесенко в 1965 г. им и другими нашими сотрудниками были поставлены соответствующие опыты, в результате которых обнаружено

явление сложной динамики изменения во времени сорбционных свойств радионуклидов III группы периодической системы. Это направление и связанные с ним области науки активно разрабатываются в Институте биологии южных морей АН УССР, Институте океанологии АН СССР и Институте эволюционной физиологии и биохимии АН СССР.

Другой важный вопрос — о биохимической локализации химических элементов и их радионуклидов в гидробионтах — также возник в нашем коллективе, когда нами в конце 50-х годов было показано, что накопление стронция-90 происходило одинаково как живыми, так и убитыми (нагреванием, действием формалина и спирта) бурыми водорослями. Начались поиски устойчивого биохимического компонента, ответственного за аккумуляцию стронция этими морскими растениями. Большой цикл исследований в данном направлении посвящен альгиновой кислоте. В книге представлены также материалы исследований, проведенных сотрудниками различных организаций, которые приняли участие в симпозиуме по альгиновой кислоте в 1969 г. в Севастополе (конвинер — Л. Г. Кулебакина).

Проблемы радиационной и химической экологии гидробионтов весьма актуальны в современной науке и прикладных сферах. От их успешного решения зависит прогресс многих областей морской биологии и практического использования морских ресурсов.

Много потрудились при подготовке книги к печати ст. научн. сотрудник канд. биол. наук Л. Г. Кулебакина, Г. А. Путилова и З. М. Эксузян.

Пользуемся случаем, чтобы искренне поблагодарить проф. В. П. Баранника и канд. техн. наук А. Ф. Бессонова за большой труд по рецензированию этой книги. Выражаем также глубокую благодарность докт. биол. наук И. А. Скульскому и канд. хим. наук Н. И. Попову за помощь в работе и обсуждение полученных результатов.

**ФИЗИКО-ХИМИЯ НАКОПЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ
МОРСКИМИ ОРГАНИЗМАМИ**

ГЛАВА I

**ДИНАМИКА ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОГО ПРЕВРАЩЕНИЯ
РАДИОНУКЛИДОВ МНГОВАЛЕНТНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ
В СРЕДЕ И НАКОПЛЕНИЕ ИХ ГИДРОБИОНТАМИ**

В. И. Вернадский (1954) подчеркивал необходимость изучения состояния элементов в Мировом океане и значение познания конкретных форм рассеянных элементов для выяснения геохимической судьбы атомов, в том числе радиоактивных. Основываясь на физико-химическом составе природных вод и имеющихся данных о химических свойствах тория, он более 30 лет тому назад высказал априорное утверждение, что торий в водах должен переноситься преимущественно во взвешенном состоянии. Теперь эти представления подтверждены экспериментальными исследованиями и определением концентраций тория в морских водах. Результаты определений содержания тория и иония во взвешенных частицах морской воды позволили установить, что, несмотря на идентичность химических свойств, миграция и физико-химические формы изотопов тория в море различны (Старик, Николаев, Гращенко, Кузнецов, 1964; Кузнецов, 1969). Таким образом, аналогия химических свойств изотопов автоматически не предопределяет тождественности их биогеохимического поведения в связи с различиями их физико-химических форм, поступающих в океан.

В последнее время вопросы поведения и состояния ультрамалых концентраций радионуклидов в морских и океанических водах приобрели первостепенную важность в морской радиохимии (Попов, 1966, 1968, 1971; Спицын, Берновская, Попов, 1969; Спицын, Берновская, Богданов, Громов, Тихомиров, 1969; Fukai, Huynh-Ngoc, 1968), радиационной и химической экологии (Поликарпов, 1967; Зесенко, Любимов, Иванов, Лещенко, 1968; Kečkeš и др., 1966; Polikarpov, 1966, 1967).

Так, в радиоэкологии был сделан вывод, что «нельзя использовать коэффициенты накопления химического элемента вместо таковых его радиоизотопа (и наоборот) для тех элементов, которые легко меняют валентность и форму химических связей. В таких случаях необходимо предварительное исследование их физического и химического состояния. Хотя это большая проблема, но она одна из тех, которые должны быть решены» (Polikarpov, 1966). А вскоре, при формулировании правил радиоэкологии водных организмов, было выведено следующее следствие: «Если в пределах микроконцентраций

меняется физико-химическое состояние и форма химического элемента (радионуклида), то меняются и коэффициенты накопления» (Polikarpov, 1967).

Исследование химических форм и физико-химического состояния радионуклидов в морской среде имеет важное значение для понимания их роли в физико-химических и биогеохимических процессах, для представления об особенностях их поведения в процессах миграции в водоемах и изучения механизмов накопления микроэлементов морскими организмами.

И. Е. Старик (1969) подчеркивал, что роль состояния вещества в биологии может быть весьма велика.

Известно, что формы поступления искусственных радионуклидов в морские акватории зависят от места взрыва термоядерных устройств, способов переработки ядерного горючего и методов удаления радиоактивных отходов ядерных предприятий. Радионуклиды, загрязняющие моря, способны длительное время находиться в ином физико-химическом состоянии, чем их природные носители. Так, марганец-54 распределялся между взвесью и водной фазой морской воды иначе, чем стабильный марганец (Slowey и др., 1965; Lowman, Phelps, McClinetal, 1966).

Производимые промышленностью радионуклиды, которые применяются в качестве метки стабильных изотопов, как правило, находятся в растворах, заведомо отличающихся по химическому составу, pH и другим свойствам от природных сред. Следовательно, можно предположить, что для ряда элементов вносимая радиоактивная метка будет отличаться по физико-химическому состоянию от стабильных элементов, присутствующих в морской воде неопределенно долгое время. В связи с этим, по-видимому, наблюдается различие между агрегатным состоянием радионуклидов (в модельных опытах и попавших в океан из глобальных и локальных выпадений) и стабильных изотопов в океанической воде (Балашов, Хитров, 1961; Патин, 1966; Патин, Попов, 1966; Попов, 1968, 1971; Спицын, Берновская, Попов, 1969; Спицын, Берновская, Богданов, Громов, Тихомиров, 1969; Creendale, Ballow, 1954; Freiling, Ballow, 1962; Carpenter, Grant, 1967; Fukai, Nuynh-Ngoc, 1968; Shigmats, Tsunobu, 1968).

Основываясь на данных работы Дж. Мохлина (Mauchline, 1963), В. Г. Богоров и Н. И. Попов (1965) предположили, что морские организмы по-разному накапливают церий-144, рутений-106 и цирконий-95 — ниобий-95 соответственно из глобальных атмосферных выпадений и отходов атомных предприятий Уиндскейла.

Джонс (Jones, 1960) установил, что чистый нитрозилнитрат рутения-106 и комплексы нитрозила рутения-106, образующиеся в двух различных технологических процессах переработки ядерного горючего, по-разному поглощались соответственно песком и морскими организмами. Различие в накоплении этих трех видов рутения-106 частицами и разными организмами объяснялось различными физическими и химическими формами рутения-106. Накоп-

ление рутения водорослями оказалось поверхностным феноменом; оно зависит от свойств клеточных поверхностей водорослей. Исследованиями С. Кечкеша и сотрудников (Кечкеш, Пуچار, Маразович, 1966; Kečkeš, Pučar, Marazović, 1966) установлено, что накопление рутения-106 мидиями зависит не только от химической, но и от физико-химической формы рутения. Югославские исследователи указывают на отличие в накоплении в раковине и мягких тканях моллюсков хлоридных и нитратных комплексов рутения-106, установленное в их опытах, по сравнению с данными, полученными Джонсом (Jones, 1960), и объясняют это разной методикой экспериментов. Обращают на себя внимание существенные отличия коэффициентов накопления хлоридов рутения в экспериментах С. Кечкеша и сотрудников, с одной стороны, и опытах Г. Г. Поликарпова (1964) и А. Я. Зесенко (Зесенко, Поликарпов, 1965; Зесенко, 1967), с другой, для одного и того же вида моллюсков *Mytilus galloprovincialis*. Эти отличия, по-видимому, объясняются разным валентным состоянием применявшихся хлоридов рутения.

Влияние физико-химических форм рутения-106 на загрязнение морских организмов отмечают французские ученые (Guequeniат, Bovard, Ancellin, 1969). Показано, что для водоросли *Corallina officinalis* коэффициенты накопления рутения-106 изменялись от 750 до 3000 единиц (коллоидная форма) и от 80 до 120 (растворимая форма).

Йод в морской воде находится в основном в виде иодитов и иодатов (Sugawara, Terada, 1957). В связи с этим Фромм (Fromm, 1965) исследовал накопление иодитов и иодатов (радиоактивного йода-131) и установил, что иодат значительно меньше накапливается рыбой *Diplodus annularis* и что поведение и распределение его в организме рыбы существенно отличались от метаболизма иодита.

Фукай (Fukai, 1965) и Чипмен (Chipman, 1965) предположили, что накопление стабильного и радиоактивного марганца морскими организмами может быть различным вследствие отличия их физико-химических форм. Слоуэй и Худ (1966) показали, что большая часть марганца в море находится в виде растворенного двухвалентного марганца. При изучении распределения марганца (Slowey и др., 1965) они обнаружили, что во взвешях было относительно больше радиоактивного марганца-54, чем стабильного. Лоумен (Lowman и др., 1967) установил, что питающиеся органическими частицами губки дискриминировали стабильный марганец-55 по отношению к радиоактивному марганцу-54, а водоросли, наоборот, в большей мере накапливали растворенный стабильный марганец, чем радиоактивный. В экспериментальных условиях морские черви быстро аккумулировали из воды двухвалентный радиоактивный марганец-54 (Chipman, Schommers, Bayer, 1968). В опытах с кормлением червей радиоактивным илом выявлено, что присутствовавший в иле радиоактивный марганец в виде двуокиси не включался в метаболизм *Hermione hystrix*.

Марганец-54, связанный с органическими частицами, был доступен для метаболизма червей, но не больше, чем при накоплении

двухвалентного марганца непосредственно из воды. Авторы считают, что в естественной среде возможным источником накопления марганца-54 из атмосферных выпадений для *Hermione hystrix* будет марганец в растворенной форме и связанный с органическими частицами. Исследованиями Фукая (Фукай, 1966; Fukai, 1967, 1968) установлено, что стабильный и радиоактивный хром-51 находится в морской воде в трех- и шестивалентной форме. Содержание шестивалентного хрома-51 в речной воде всегда было выше, чем в морской, это объяснялось окислительно-восстановительными процессами в морской воде. Чипмен наблюдал различия в поведении в морской воде и накоплении различных физических и химических форм радиоактивного хрома-51 (Chipman, 1966). Трехвалентный хром гидролизировался в морской воде, сильно адсорбируясь стенками аквариума, и находился в ней в основном в виде частиц. Шестивалентный хромат натрия не адсорбировался стенками аквариума и почти полностью находился в морской воде в растворенной форме. Трехвалентный хром-51, внесенный в аквариум в виде хлорида, быстро накапливался моллюсками *Tapes decussatus*, адсорбируясь на раковине и задерживаясь жаберным фильтром. Во время эксперимента вначале наблюдалось резкое увеличение, а затем уменьшение его накопления. Это связано с удалением из мягких тканей отфильтрованных на жабрах частиц трехвалентного хрома и с уменьшением количества частиц в аквариальной воде. Трехвалентный хром-51 в комплексе с этилендиаминтетраацетатом натрия (ЭДТА) накапливался моллюсками с коэффициентами накопления меньше единицы. Шестивалентный хромат натрия быстро накапливался из воды моллюсками *Tapes decussatus* и червями *Hermione hystrix*. Эксперимент с кормлением червей илом с трехвалентным хромом-51 показал, что трехвалентный хром не включался в метаболизм *Hermione hystrix*.

Бойер и Кечкеш (Boyer, Kečkeš, 1968), исследуя влияние разных концентраций цинка и железа на метаболизм радиоактивного цинка-65, отмечают влияние физико-химических форм этих элементов на аккумуляцию цинка-65 моллюском *Tapes decussatus*.

Другие авторы (Bernhard, Zattera, 1969) указывают на различное распределение радиоактивного цинка-65 в ионной форме в комплексе с ЭДТА и стабильного цинка между морской водой и ионообменной смолой Chelex-100. Они показали, что только 10% стабильного цинка в прибрежных водах евро-афро-азиатского Средиземного моря находилось в ионной форме. Введенный в ионной форме радиоактивный цинк-65 в течение всего эксперимента оставался в ионно-дисперсном состоянии и не распределялся в результате изотопного обмена между различными формами стабильного цинка. При введении в морскую воду цинка-65 в ионной форме накопление его одноклеточными водорослями было больше, чем стабильного элемента. Радиоактивный цинк-65 в комплексе с ЭДТА накапливался водорослями меньше стабильного.

Интересную особенность влияния организмов на поведение радиоактивного цинка-65 наблюдал Смол (Small, 1969) в опытах с эуфави-

зидами: выведенный эуфаузидами в чистой морской воде цинк-65 повторно не накапливался этими животными. При изучении фазового распределения церий-144 в морской воде и накопления взвешенной и растворенной фракций радионуклида морским фитопланктоном сделан вывод (Rice, Willis, 1959), что взвешенный в воде в виде частиц церий-144 в отличие от его растворенной фракции накапливается фитопланктоном значительно активнее.

Хемпсон (Hampson, 1967) исследовал накопление стронция-90 и иттрия-90 водорослью *Ulva lactuca* из морской воды с разным рН для определения состояния иттрия-90 и доступности его различных форм для морских растений.

Радионуклиды, попадая в морскую воду из разных источников загрязнения морской среды, претерпевают различные физико-химические превращения. Церий-144, внесенный в растворенной форме, быстро переходил во взвешенное состояние (Rice, Willis, 1959; Fukai, Huynh-Ngoc, 1967; Спицын, Берновская, Попов, 1969). В то же время церий-144 из атмосферных выпадений в виде аэрозолей в морской воде переходил в растворенное состояние (Chesselet, Lalou, 1965). Хотя фазовое состояние многих радионуклидов *in situ* изучалось после ядерных испытаний и радиоактивных сбросов, еще мало известно о химической форме и изменении физико-химического состояния искусственных радионуклидов во время их попадания в морскую воду (Попов, 1971).

Радионуклиды, которые образуются в результате деятельности ядерных реакторов, находятся в ионном состоянии (Ojima, Toratani, Fujimoto, 1964a). Попадая в морскую воду, они гидролизуются, адсорбируются на взвесах и частицах ила, претерпевая при этом физико-химические изменения, существенным образом сказывающиеся на их миграции и аккумуляции морскими организмами (Ojima, Toratani, Fujimoto, 1964b; Hampson, 1967). Изменение физико-химического состояния радионуклидов происходит также в результате взаимодействия водных масс речных и морских вод в устьях рек (Lowman и др., 1967). Рядом исследователей показано влияние солености, температуры, количества взвесей, времени пребывания радионуклида в морской воде, характеристик исходных растворов радионуклида, метаболизма морских организмов на изменение адсорбционных и физико-химических свойств радионуклидов в морской воде (Rice, Willis, 1959; Carpenter, Grant, 1967; Fukai, Huynh-Ngoc, 1967; Зесенко, Иванов, Любимов, Лещенко, 1968; Любимов, 1969). Сравнение форм поступления радионуклидов в морскую среду (Попов, 1971) с наиболее вероятными формами существования в морской воде их изотопных носителей (Силлен, 1965) показывает, что попадающие в морские акватории искусственные радионуклиды существенно отличаются физико-химическим состоянием от стабильных изотопов. Фукай и Хуинх-Нгок (Fukai, Huynh-Ngoc, 1968) считают полезным установить первоначальное различие между долговременным геохимическим циклом естественно встречающихся рассеянных элементов и кратковременным процессом взаимодействия

с морской средой внесенных искусственных радионуклидов, который продолжается от момента внесения радионуклидов до первого накопления их морскими организмами. Поэтому очень важно изучение физико-химического состояния радионуклидов на первых стадиях после их внесения в морскую воду, чтобы получить точную картину круговорота радионуклидов в морской среде. Кейн, Кечкеш, Веглиа (Kane, Kečkeš, Veglia, 1968) считают основной причиной ошибки при экстраполяции лабораторных экспериментов на полевые условия различие физико-химических форм исследуемых радионуклидов в экспериментальной среде и действительно присутствующих в морях и океанах. Аналогичной причиной, вероятно, объясняется различие коэффициентов накопления стабильного церия в природе соответственно у *Porphyra* и мягких тканях *Mytilus galloprovincialis* и радиоактивного церия-144 в экспериментах (Templeton, 1959; Поликарпов, 1964; Зесенко, 1967; Jelisavčić, Lucu, Strohal, 1968; Strohal, Lulić, 1968).

Таким образом, изучение поведения радионуклидов на первых стадиях после внесения их в морскую среду, влияния изменения состояния радионуклидов в море на накопление их морскими организмами, исследование механизмов аккумуляции различных физических и химических форм элементов и радионуклидов гидробионтами в настоящее время необходимо как с точки зрения радиоэкологической — для прогнозирования уровней радиоактивного загрязнения обитателей моря при различных условиях, так и с позиций основных требований метода меченых атомов — для изучения биогеохимического круговорота химических элементов в океане. В связи с этим мы изучали особенности адсорбционного поведения иттрия-91, иттрия-90, цезия-137 и церия-144 в морской воде и буферных растворах, а также накопление различных химических и физических форм иттрия-91, церия-144 и таллия-204 морскими организмами.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА

ПРИГОТОВЛЕНИЕ РАБОЧИХ РАСТВОРОВ РАДИОНУКЛИДОВ

В настоящей работе для приготовления рабочих растворов радионуклидов использовались препараты хлористого и азотнокислого иттрия-91, хлористого стронция-90 — иттрия-90, азотнокислого и хлористого церия-144, хлористого цезия-137 (все они без изотопных носителей) и металлического и сернокислого раствора закиси таллия-204 (с носителем). Первоначальная активность фасовок составляла 5—10 мкюри, кислотность — 0,5—2,6-н., радиоактивные примеси согласно паспортным данным не превышали 1%. Указанные фасовки растворяли в 50—100 мл дистиллированной воды. В опытах с радиоактивным таллием часть активных растворов одно- и трехвалентного таллия готовили из металлического препарата таллия-204. Компактный кусочек металлического таллия обрабатывали разбавленной азотной кислотой до появления металлического блес-

ка на его поверхности. Затем его последовательно промывали дистиллированной водой и спиртом, осторожно высушивали, взвешивали и растворяли в 2-н. азотной кислоте. Рабочие растворы трехвалентного таллия готовили из растворов металлического таллия-204 путем окисления его $K_3[Fe(CN)_6]$ в щелочной среде (рН 10) с образованием бурой гидроокиси. Гидроокись отфильтровывали на стеклянном фильтре и растворяли в минимальном количестве концентрированной серной кислоты. Затем готовили рабочие растворы одно- и трехвалентного таллия активностью 10^{-6} — 10^{-5} кюри/мл. Контроль на наличие трехвалентного таллия осуществляли по селективной реакции на соли трехвалентного таллия с метилвиолетом (фиолетовый основной К). Две капли исследуемого раствора смешивали с 3—5 каплями соляной кислоты и к нему добавляли 2 капли 0,2%-ного раствора метилвиолета. Полученный раствор взбалтывали с 0,2 мл бензола. В присутствии трехвалентного таллия слой бензола окрашивался в синий цвет. Обнаруживаемый минимум его — 0,05 мкг трехвалентного таллия в 0,05 мл раствора. Предельная концентрация — 1 : 1 000 000. Исходные рабочие растворы трех- и четырехвалентного церия-144 готовили из рабочих растворов активностью 10^{-4} — 10^{-5} кюри/мл. Для приготовления трехвалентного церия в пробирку вносили 2—3 мл активного раствора в 3-н. азотной кислоте и добавляли 2—3 капли 30%-ной перекиси водорода, выдерживали в течение суток и затем осторожно нагревали раствор до разрушения перекиси. Четырехвалентный церий-144 готовили в 50 мл дистиллированной воды путем добавления 50 мг $(NH_4)_2S_2O_8$ в присутствии 2—3 капель 0,25-н. азотнокислого серебра. Часть опытов была проведена с рабочими растворами четырехвалентного церия-144, приготовленными на морской воде с рН 8,2 (50 мл морской воды с добавлением 3—5 капель перекиси водорода и последующим нагреванием) и дистиллированной воде с рН 10,8—11,0 (добавляли NaOH и 3—4 капли перекиси водорода с последующим разрушением ее нагреванием). При изучении сравнительной адсорбции иттрия-90 и иттрия-91 в морской воде рабочие растворы готовили, предварительно смешивая эти радиоизотопы в 6-н. соляной кислоте так, чтобы активности их были примерно одинаковы.

Концентрацию радиоизотопов в рабочих растворах составляли величины порядка 10^{-8} — 10^{-10} М для иттрия-91, цезия-137 и церия-144; 10^{-12} М для иттрия-90 и 10^{-5} — 10^{-4} М для таллия-204.

Радиохимическая чистота препарата проверялась по кривым поглощения β -частиц в алюминии и по γ -спектрам на многоканальном спектрометре АИ-100.

ПРИГОТОВЛЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РАСТВОРОВ

Морскую воду, взятую в десятимильной зоне в районе Севастополя, последовательно фильтровали через стеклянный фильтр и мембранные фильтры № 4 и 2 для очистки ее от взвесей и

биологической стерилизации. Перед фильтрованием вода отстаивалась в течение 1,5—5 месяцев в темном помещении для предварительного освобождения от грубодисперсных форм планктона и минеральных частиц. Отфильтрованную морскую воду вносили в кристаллизаторы емкостью 2 л. В работе были также использованы 0,25-н. раствор хлористого натрия и 0,05-н. раствор боратного буфера ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — HCl). Растворы помещали в мерные стаканы объемом 40—300 мл. До внесения рабочих растворов pH экспериментальных растворов составлял: в морской воде — 8,16—8,25, в 0,25-н. NaCl — 6,30, в боратном буфере ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ — HCl) — 8,15. После внесения кислых растворов радиоизотопов радиоиттрия (иттрия-90, иттрия-91, иттрия-91 + иттрия-90) величина pH равнялась: в морской воде 6,85—8,0, в 0,25-н. растворе NaCl — 4,35, в боратном буфере — 8,05. В опытах с таллием-204 pH морской воды (после внесения рабочих растворов с радиоталлием) составлял: 8,0—8,1 для одновалентного таллия-204. Кристаллизаторы и мерные стаканы с морской водой, 0,25-н. NaCl и боратым буфером помещали в эксикаторы с плотно подогнанной крышкой для предотвращения попадания в исследуемые растворы пыли и других загрязнений. После внесения активности экспериментальные растворы механически тщательно перемешивали. В одной из серий экспериментов перемешивание проводили непрерывно по 8 час в сутки.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ АДСОРБЦИИ И ДЕСОРБЦИИ

Адсорбцию изучали на полированных дисках фторопласта-4 (диаметром 17—19 и 30 мм и толщиной 1,5 мм, а также диаметром 15—17 мм и толщиной 0,1 мм), покровных стеклах (размером 18×18 мм и толщиной 0,3 мм, марки Spezial-Deckglaser VEB Glasswerke Ilmenau /Thur). Перед опытами образцы фторопласта-4 тщательно обрабатывали ацетоном и горячей азотной кислотой с последующей тщательной отмывкой дистиллированной водой для удаления загрязнений и дезактивации при повторном использовании образцов. Покровные стекла с теми же целями обрабатывали концентрированной серной кислотой и промывали дистиллированной водой. Адсорбцию исследовали в зависимости от возраста растворов. Продолжительность адсорбции 1 и 10 мин. После адсорбции диски фторопласта-4 и покровные стекла вынимали из радиоактивных экспериментальных растворов, быстро ополаскивали (разовое погружение) в соответствующих неактивных растворах и осторожно обсушивали.

Величину адсорбции выражали в виде коэффициентов адсорбции

$$K_{Y^{91}}, C_{S^{137}} = \frac{A}{P_0 \cdot 2S} \cdot 10^n,$$

$$K_{Ce^{144}} = \frac{A_{\infty}}{P_0 \cdot 2S} \cdot 10^n, \quad K_{Pr^{144}} = \frac{A_0}{P_0 \cdot 2S} \cdot 10^n,$$

где A и A_0 — активность образцов после их извлечения из раствора, A_∞ — активность образцов после установления радиоактивного равновесия, P_0 — активность 1 мл раствора, $2S$ — суммарная площадь образца (см^2).

Десорбцию церия-144 — празеодима-144 с поверхности фторс-пласта-4 производили в растворе уксусной кислоты (рН 3). Объемы десорбирующих растворов (50—100 мл) заведомо исключали возможность вторичной адсорбции на образце из раствора. Время десорбции составляло 1 мин. Десорбцию выражали в процентах остаточной активности:

$$\text{Pr}^{144} = \frac{D_0}{A_\infty} \cdot 100\%,$$

$$\text{Ce}^{144} = \frac{D_\infty}{A_\infty} \cdot 100\%,$$

где D_0 и D_∞ — активность образцов соответственно в момент извлечения из десорбирующего раствора и после достижения радиоактивного равновесия. Время выдерживания образцов для установления равновесия обычно составляло 3—5 час. Церий-144 превращается в короткоживущий ($T_{1/2} = 17,5$ мин) изотоп празеодим-144, для которого не характерно четырехвалентное состояние в растворе. В процессе адсорбции происходит одновременно адсорбция празеодима-144 из раствора и образование радиогенного празеодима-144 при распаде адсорбированного на образце церия-144. При выбранных условиях адсорбций церия-144 (2 мин) начальная активность обусловлена (при достаточно быстром измерении) адсорбированным празеодимом-144 из раствора. Отношение $\gamma_a = \frac{A_\infty}{A_0}$ отражает селективность адсорбции, так как A_∞ выражает активность адсорбированного за тот же промежуток времени церия-144, с которым дочерний празеодим-144 приходит в равновесие в течение 1,5—2 час. При $\gamma_a > 1$ активность образца обусловлена большей частью церием-144. Неравенство $\gamma_a < 1$ означает, что адсорбирован преимущественно дочерний празеодим-144. Равенство $\gamma_d = \frac{D_\infty}{D_0}$ свидетельствует (при соответствующих значениях γ_d) о преимущественной десорбции церия-144 или празеодима-144. При выбранном времени определения активности образца в течение 1 мин и измерении активности образца через 30—40 сек по извлечении его из экспериментального раствора на поверхности может образовываться дополнительно 6—8% празеодима-144 к равновесному значению, что следует учитывать при расчетах.

Для каждого значения возраста раствора получены средние величины K_a для 4—6 независимо приготовленных растворов, причем в каждом случае определяли адсорбцию не менее чем на 5 образцах. Расхождение между отдельными образцами в случае адсорбции из одного и того же раствора не превышало 10%. Иногда наблюдался разброс на отдельных образцах до 20%. Все опыты по адсорбции

проводили при температуре 18—20° С. В одной серии опытов температура была $25 \pm 1^\circ$ С. При сравнительном исследовании адсорбции иттрия-90 и иттрия-91 из морской воды на фторопласте-4 для расчета активностей каждого из изотопов в отдельности на образцах и в растворе использовали метод количественного определения состава смеси β -излучателей по поглощению излучения алюминиевыми фильтрами (Анохин, 1960). Плотность выбранных фильтров составляла 248 и 372 mg/cm^2 . β -Излучением стронция-90, присутствовавшего в смеси при выбранной плотности фильтров, можно было пренебречь. Активность смеси измерялась последовательно с каждым из фильтров, и при помощи заранее определенных коэффициентов поглощения β -излучения иттрия-90 и иттрия-91 определяли их содержание в смеси.

Изучение состояния церия-144 в морской воде и буферных растворах, сущность которого изложена в работе И. А. Скульского и В. В. Глазунова (1967), имеет специфические особенности. Области максимальной адсорбции микроколичеств гидролизующихся радиоэлементов различной валентности значительно отличаются. Максимум адсорбции четырехвалентных радиоэлементов (Zr, Pu, Th и др.) на различных поверхностях наблюдается в области pH 2—4, для трехвалентных (Pr, La, Y, Am и др.) — в области pH 6—8 (Старик, 1969). Адсорбционная способность гидролизных форм трех- и четырехвалентных радиоэлементов при pH 5—7 может перекрываться, т. е. разные по составу и строению продукты гидролиза на различных поверхностях могут адсорбироваться одинаково. Отмеченная особенность затрудняет исследования состояния четырехвалентного церия-144 в морской воде, так как абсолютная величина адсорбции в данной области pH не является однозначным признаком изменения состояния и дисперсности радиоколлоидов четырехвалентного церия-144 в растворе. Адсорбируемость (изменение адсорбции в единицу времени) отражает не только адсорбционную способность данной формы, но и ее долю в общем сочетании форм нахождения радиоэлемента в растворе. Если церий-144 в растворе образует истинную собственную коллоидную фазу (совокупность трудно растворимых продуктов гидролиза, строение и размеры которых позволяют удерживать празеодим-144 в фазе материнского радиоизотопа церия-144), то обнаружить ее можно, сопоставив адсорбцию и десорбцию в таких условиях, когда дочерний празеодим-144 может проявить свойства, аномальные поведению трехвалентных радиоэлементов. Выявление коллоидной фазы четырехвалентного церия-144 возможно несколькими путями: 1) подкислением исходных растворов с pH > 7 до pH 2—3; 2) десорбцией радиоэлементов в растворы со значением pH, при которых четырехвалентный церий-144 проявляет максимум адсорбционных свойств.

В первом случае можно ожидать, если празеодим-144 связан с фазой четырехвалентного церия-144, большую адсорбируемость празеодима-144 по сравнению с адсорбцией $Ce^{144} (III)$ — Pr^{144} в кислых и слабокислых растворах. Во втором — десорбция до-

черного празеодима-144 должна превышать десорбцию материнского церия-144. При этом «выщелачивание» радиогенного празеодима-144 существенным образом будет зависеть от структуры и дисперсности коллоидных частиц радиоцерия.

МЕТОДИКА ИЗУЧЕНИЯ НАКОПЛЕНИЯ ИТТРИЯ-91, ЦЕРИЯ-144 И ТАЛЛИЯ-204 МОРСКИМИ ОРГАНИЗМАМИ

В работе использовали ульву и раковины мидий. Талломы водорослей нарезали дисками диаметром 18 мм и погружали в радиоактивные растворы для изучения накопления радионуклидов. В опытах с иттрием-91 после 10-минутной выдержки в экспериментальном растворе образцов ульвы их вынимали, быстро ополаскивали (разовое ополаскивание) чистой морской водой для удаления механически захваченной активности, слегка отжимали двумя листами фильтровальной бумаги и помещали в стандартные алюминиевые тарелочки с последующим добавлением 2—3 капель клея, приготовленного растворением очищенной киноплёнки в ацетоне. Это не влияло на поглощение излучений. Результаты радиометрирования выражали в коэффициентах накопления (отношение активности 1 г сырого веса гидробионта к активности 1 мл исследуемого раствора). В другой серии экспериментов с иттрием-91, церием-144 и таллием-204 талломы водоросли выбирали через определенные интервалы (непрерывное накопление водорослью радионуклидов) в количестве не менее 5 образцов водоросли и 4 проб воды. Накопление иттрия-91 раковинами мидий изучали по следующей схеме: 6 штук одних и тех же створок раковин мидий (левые) помещали на 1 час в морскую воду с предварительно выдержанным в ней в течение 6 час радиоиттрием. Аналогично этому на такое же время в морскую воду с выдержанным в ней в течение 72 час радиоиттрием погружали правые створки мидий. Одновременно с раковинами в раствор погружали опытные диски фторопласта-4 в количестве пяти повторностей на каждую временную точку. Использование раковин одного и того же животного уменьшало отклонение величин коэффициентов накопления в параллельных определениях за счет биологической вариабельности. Образцы раковин мидий после соответствующего выдерживания в радиоактивной морской воде вынимали, ополаскивали чистой морской водой, высушивали до постоянного веса, растирали в фарфоровых ступках и затем готовили радиоактивные препараты.

В серии опытов по накоплению иттрия-91 ульвой, внесенного из кислого и щелочного (рН 10) рабочих растворов в аквариумы с морской водой, через определенные периоды времени после внесения радиоиттрия помещали на 10 мин образцы фторопласта-4.

Опыты с одновалентным таллием-204 по влиянию различной температуры проводили в специальной холодильной камере и термостате с температурами соответственно $t_1 = 14 \pm 1^\circ \text{C}$ и $t_2 = 24 \pm 1^\circ \text{C}$. Освещенность контролировалась, и соблюдалась

периодичность включения и выключения света. В экспериментах по влиянию освещения на накопление одновалентного таллия-204 ульвой освещенность составляла 10 000 лк. Рабочий щелочной раствор трехвалентного таллия-204 готовили путем добавления в пробирку с сернокислым трехвалентным таллием-204 нескольких капель 0,1-н. NaOH (рН рабочего раствора 11,5). После часовой выдержки рабочий раствор вносили в кристаллизаторы с морской водой. В опытах по влиянию фтористого натрия и 2, 4-денитрофенола на накопление радиоталлия концентрация этих ингибиторов составляла соответственно $3 \cdot 10^{-2}$ и $1 \cdot 10^{-4}$ М.

ИЗМЕРЕНИЯ И ИХ ТОЧНОСТЬ

Активность радиоизотопов измеряли на стандартной подложке с использованием торцовых счетчиков БФЛ-Т-25 и МСТ-17 на установках типа «ЛАС», Б-2 и Б-4. Относительная ошибка измерений составляла 3—5%, иногда — до 10%. Измерения радиоактивных препаратов и образцов адсорбентов проводили в идентичных геометрических условиях. В необходимых случаях вносили поправку на самопоглощение излучений в образцах. С помощью стеклянного электрода определяли рН на рН-метре марки ЛПМ-60М. Точность измерений была 0,01. Освещенность в опытах измеряли на люксметре марки Ю-16. Сравниваемые средние значения величин коэффициентов адсорбции и накопления достоверно отличались, поскольку значения вариант выборок не перекрывались.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

АДСОРБЦИЯ РАДИОНУКЛИДОВ ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ И БУФЕРНЫХ РАСТВОРОВ

Величина адсорбции радиоизотопов на различных поверхностях, как известно, зависит от состояния радиоэлементов в растворах (Старик, 1969). Во многих случаях на химические и физико-химические формы существования радиоактивных растворов электролитов большое влияние оказывает гидролиз. Установление закономерностей молекулярной адсорбции ряда гидролизующихся элементов (как распределение нейтральных незаряженных форм между поверхностью неионнообменных гидрофобных адсорбентов и водным раствором) позволяет изучать адсорбцию в зависимости от состояния радиоактивных элементов в растворе и при сопоставлении с данными по десорбции делать выводы о возможном механизме адсорбции (Старик, Скульский, Щebetковский, 1961; Старик, Скульский, 1968). В процессе гидролиза могут образовываться различные по адсорбционной способности продукты, состав которых зависит от целого ряда факторов (рН растворов, присутствия комплексообразователей, температуры, продолжительности гидролиза). Эти обстоятельства следует

принимать во внимание при выяснении поведения радионуклидов в природных условиях (Hampson B., 1967) и закономерностей накопления радиоизотопов живыми организмами из водной среды (Гилева, 1965; Зесенко, Любимов, Иванов, Лещенко, 1968; Polikarov, 1966; Hampson M., 1967; Chipman, 1967). В морской среде, представляющей для нас особый интерес, многие физико-химические факторы,

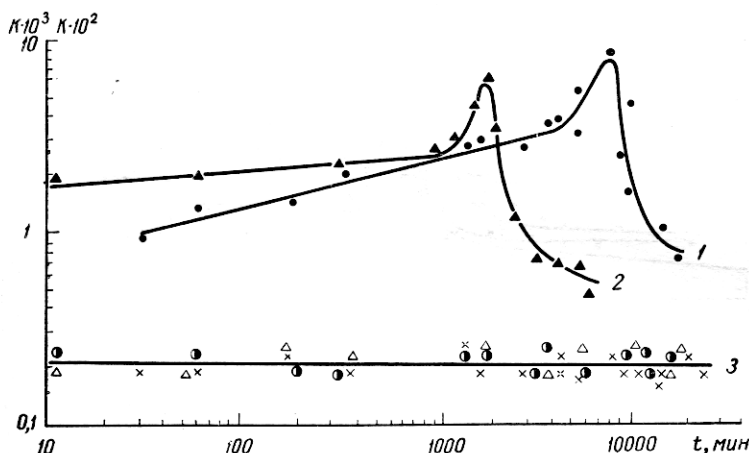


Рис. 1. Адсорбция микроколичеств иттрия-91 на фторопласте-4 из 0,25-н. NaCl и 0,05M Na₂B₄O₇-HCl в зависимости от времени выдерживания радиоиттрия в растворе. Время адсорбции 10 мин:
1 — pH 4,35; 0,25-н. NaCl (●) [$K \cdot 10^3$]; 2 — pH 8,05; 0,05M Na₂B₄O₇ — HCl (×) [$K \cdot 10^2$]; 3 — pH 2,18; 0,25-н. NaCl (×) [$K \cdot 10^2$]; pH 2,3; 0,05M Na₂B₄O₇ — HCl (Δ) [$K \cdot 10^2$]; pH 3,12; 0,05M Na₂B₄O₇ — HCl (○) [$K \cdot 10^2$].

влияющие на состояние радиоизотопов, весьма стабильны. Переменной величиной может оказаться продолжительность нахождения радиоизотопов в растворах.

На рис. 1 приведены данные о зависимости адсорбции иттрия-91 на фторопласте-4 от возраста экспериментальных буферных растворов при различных значениях pH (2,18; 2,30 и 3,12); коэффициенты адсорбции иттрия-91 не зависят от времени, прошедшего с момента внесения радиоизотопа в раствор. Имеются данные, что в интервале pH 3—4 степень гидролиза иттрия-91 примерно одинакова. Для трехвалентного церия при pH 3,7—4,3 в концентрациях меньше $1 \cdot 10^{-5}$ M преимущественной формой нахождения в растворе является гидроксидный комплекс CeOH⁺⁺ (Степанов, Шведов, 1965). Как видно из рис. 1, адсорбция иттрия-91 при pH 4 невелика и не изменяется со времени нахождения радиоизотопов в растворе. Низкая величина адсорбции может быть обусловлена конкуренцией ионов натрия и водорода, а также отсутствием ионогенных групп на поверхности фторопласта-4. Из разбавленных растворов некоторое количество катионов может адсорбироваться за счет образования двойного электрического слоя (Старик, Щабетковский, Скульский, 1962), но в данных условиях эта

Институт биологии

южных морей АН УССР

БИБЛИОТЕКА

№ 24359

возможность сведена к минимуму благодаря высокой ионной силе растворов. При pH 4 картина существенно изменяется. Величина адсорбции возрастает по сравнению с адсорбцией при более низких pH, и обнаруживается четкая зависимость коэффициентов адсорбции от возраста растворов. Интересно, что с увеличением pH возрастает адсорбция, несмотря на неизбежное уменьшение эффективного заряда продуктов гидролиза иттрия, приходящегося на один атом металла (Яцимирский и др., 1966). Величина заряда, следовательно, не играет определяющей роли для адсорбируемости иттрия-91 на фторопласте-4.

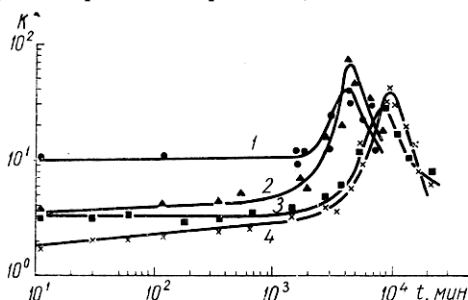


Рис. 2. Изменение величины коэффициентов адсорбции иттрия-91 на фторопласте-4 ($\blacktriangle$), ($\times$) и стекле ($\bullet$), ($\blacklozenge$) в зависимости от времени выдерживания радиоактивного иттрия в морской воде:

1 и 2 — при температуре 25°C , 3 и 4 — при температуре $15-18^\circ\text{C}$; pH 8,0. Время адсорбции 10 мин.

В данном случае повышение адсорбируемости иттрия с увеличением pH обусловлено, вероятно, явлениями полимеризации, к которым склонны продукты гидролиза многовалентных катионов (Старик, Скульский, 1959). В результате образования полиядерных гидрокомплексов возрастает число атомов иттрия на одну адсорбционную связь (независимо от ее природы). С этой точки зрения, увеличение коэффициентов адсорбции иттрия-91 с возрастом растворов может быть понято как следствие постепенной полимеризации, ассоциации продуктов гидролиза иттрия. При микроконцентрациях элементов в растворе эти процессы, приводящие в случае макроконцентраций к быстрому образованию осадков гидроокисей или основных солей, могут быть сильно растянуты во времени. Резкое увеличение адсорбируемости иттрия-91 (рис. 1, 1 и 2 и рис. 2, 1—4) на стекле и фторопласте-4 соответствуют, по-видимому, периоду существования наиболее неустойчивых форм иттрия, склонных к адсорбционному выделению на свежих поверхностях адсорбентов. Характерно, что скорость наступления такого состояния зависит от pH. При pH 8,05, когда процессы гидролиза происходят более интенсивно, это состояние наступает раньше, чем при pH 4,35. Сильное снижение адсорбируемости иттрия-91, наблюдающееся вслед за образованием максимума на кривых $K = f(t)$, свидетельствует об уменьшении поверхностно-активных свойств продуктов гидролиза иттрия, связанном, скорее всего, с укрупнением частиц, насыщением валентных и адсорбционных сил, снижением поверхностной энергии частиц. Наблюдающийся максимум адсорбируемости иттрия-91 на стекле и фторопласте-4 как бы предвосхищает приближение интенсивной ассоциации продуктов гидролиза данного элемента.

На рис. 2 приведены данные о зависимости адсорбции иттрия-91 из морской воды от возраста растворов на стекле и фторопласте-4. Состояние максимальной адсорбируемости иттрия-91 при более высокой температуре наступает скорее. Повышение температуры обычно ускоряет процессы гидролиза. Следует отметить, что вначале адсорбируемость иттрия-91 на стекле больше, чем на фторопласте-4. Со временем, по-видимому, в результате развития гидролиза и появления в растворе новых форм иттрия-91 адсорбируемость его на фторопласте-4 приближается к адсорбируемости на стекле и даже превосходит ее. Можно предполагать, что увеличение адсорбируемости иттрия-91 на фторопласте-4 по отношению к адсорбируемости на стекле связано с тем, что появляются слабо-заряженные гидрофобные продукты гидролиза коллоидного характера, которые характеризуются повышенным сродством к гидрофобной поверхности фторопласта-4.

С целью дополнительной проверки влияния времени пребывания иттрия-91 в морской воде на его адсорбируемость на фторопласте-4 был поставлен эксперимент с предварительно выдержанной морской водой с иттрием-91 в течение 8 суток и с морской водой с только что внесенным в нее радионуклидом. На рис. 3 приведены данные о зависимости адсорбции иттрия-91 на фторопласте-4 от возраста растворов, полученные в опытах с выдержанной с иттрием-91 морской водой и со свежеприготовленным раствором иттрия-91 в морской воде. Время пребывания радиоиттрия в морской воде является причиной смещения соотношения адсорбирующихся и неадсорбирующихся форм иттрия-91, что, по-видимому, объясняется существованием довольно медленных стадий в развитии гидролитических процессов.

В связи с обнаружением такой зависимости проведены исследования для иттрия-90, возраст растворов которого, в отличие от иттрия-91, существенно ограничен временем жизни радионуклида (периоды полураспада иттрия-90 и иттрия-91 равны соответственно 64,2 час и 58 дней). Для строго количественного сопоставления адсорбции иттрия-91 и иттрия-90 и обеспечения сугубой идентичности условий эксперимента исследовалась одновременно адсорбция радионуклидов из одних и тех же растворов.

На рис. 4 показано изменение адсорбционной способности иттрия-90 (находящегося в равновесии со стронцием-90) и иттрия-91

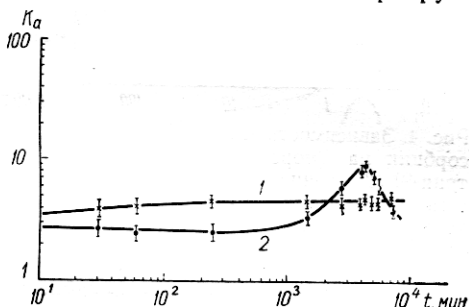


Рис. 3. Изменение величины коэффициентов адсорбции иттрия-91 на фторопласте-4 из выдержанного в течение 8 суток (1) и свежеприготовленного (2) растворов радиоактивного иттрия в морской воде.

в зависимости от возраста растворов. Как видно из графика, адсорбируемость иттрия-90 и иттрия-91 в течение первых двух суток повышается. Возрастание адсорбционной способности микроконцентраций иттрия может быть объяснено развитием и углублением гидролитических процессов. Адсорбционная способность гидролизных

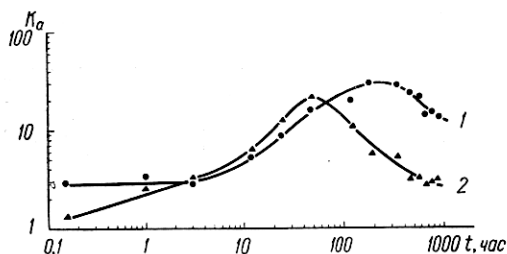


Рис. 4. Зависимость величины коэффициентов адсорбции на фторопласте-4 иттрия-90 (1) и иттрия-91 (2) в зависимости от времени пребывания в морской воде смеси стронций-90 — иттрий-90, иттрий-91; t — возраст раствора. Время адсорбции 10 мин.

форм иттрия является в данном случае мерой их неустойчивости в растворе. На первых стадиях гидролиза к 3—4-м суткам хранения морской воды в ней накапливаются сильно адсорбирующиеся формы иттрия. Последующее резкое уменьшение адсорбируемости иттрия-91 может быть связано с укрупнением его продуктов гидролиза вследствие их взаимодействия между собой. Поведение иттрия-90 отличается от поведения иттрия-91. В связи с постоянным обновлением фонда иттрия-90 (так называемое среднее время жизни равно примерно 100 час) возраст продуктов гидролиза этого радионуклида ограничен. Они исчезают вследствие радиоактивного распада раньше, чем успевают образовать более крупные агрегаты, как это происходит с иттрием-91. Поэтому адсорбционная способность иттрия-90, достигнув максимума на 3—4-е сутки, в дальнейшем сохраняется по существу (учитывая лагориформическую шкалу рис. 4) на одном и том же уровне. Наступает некоторое равновесное состояние, свойства которого определяются, с одной стороны, скоростью обновления радионуклида, с другой — скоростью процессов гидролиза.

Следует отметить, что полученные нами данные о различиях в поведении иттрия-90 и иттрия-91 свидетельствуют против высказываний, будто бы радионуклиды трехвалентных элементов при pH выше 6 полностью сорбируются на загрязнениях (Давыдов, 1967). В случае, если бы значительная доля микроконцентраций иттрия находилась в растворе в виде «псевдоколлоидов», мы не могли бы

адсорбция иттрия-90 и иттрия-91 в течение первых двух суток повышается. Возрастание адсорбционной способности микроконцентраций иттрия может быть объяснено развитием и углублением гидролитических процессов. Адсорбционная способность гидролизных форм иттрия является в данном случае мерой их неустойчивости в растворе. На первых стадиях гидролиза к 3—4-м суткам хранения морской воды в ней накапливаются сильно адсорбирующиеся формы иттрия. Последующее резкое уменьшение адсорбируемости иттрия-91 может быть связано с укрупнением его продуктов гидролиза вследствие их взаимодействия между собой. Поведение иттрия-90 отличается от поведения иттрия-91. В связи с постоянным обновлением фонда иттрия-90 (так называемое среднее время жизни равно примерно 100 час) возраст продуктов гидролиза этого радионуклида ограничен. Они исчезают вследствие радиоактивного распада раньше, чем успевают образовать более крупные агрегаты, как это происходит с иттрием-91. Поэтому адсорбционная способность иттрия-90, достигнув максимума на 3—4-е сутки, в дальнейшем сохраняется по существу (учитывая лагориформическую шкалу рис. 4) на одном и том же уровне. Наступает некоторое равновесное состояние, свойства которого определяются, с одной стороны, скоростью обновления радионуклида, с другой — скоростью процессов гидролиза.

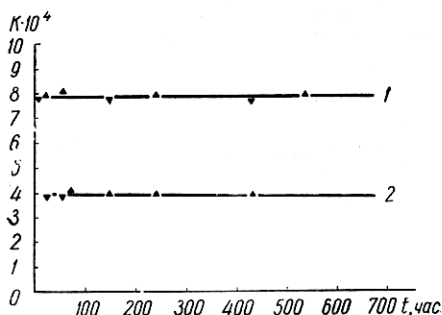


Рис. 5. Адсорбция цезия-137 на стекле (1) и фторопласте-4 (2) в зависимости от времени выдерживания радиоактивного цезия в морской воде; t — возраст раствора. Время адсорбции 10 мин.

наблюдать ни роста адсорбируемости радиоизотопов с возрастом растворов, ни различия в поведении иттрия-90 и иттрия-91.

Адсорбция цезия-137 из морской воды на стекле и фторопласте-4 чрезвычайно мала и не зависит от возраста растворов (рис. 5), отражая постоянство формы нахождения цезия-137 в растворе. Результаты наших экспериментов хорошо согласуются с данными о поведении цезия-137 и иттрия-90 в морской воде (Ojima, Toratani, Fujimoto, 1965). Цезий-137 не осаждался центрифугированием морской воды при изменении pH последней от 2 до 9. Иттрий-90, образующийся при распаде стронция-90 в морской воде, начинал осаждаться центрифугированием при pH 6, и 32,5% иттрия-90 осаждалось при pH 8,3.

Полученные данные не позволяют судить о природе сил, удерживающих иттрий-91, иттрий-90, церий-144 и цезий-137 на поверхности стекла и фторопласта-4. Адсорбция иттрия-91 и иттрия-90 может быть обусловлена как электростатическими взаимодействиями, так и образованием водородных связей. Адсорбция цезия-137 также носит сложный характер. В опытах по десорбции было показано, что часть

цезия (65—70% на фторопласте-4 и 25—30% на стекле) адсорбируется из морской воды необратимо и не удаляется с поверхностей даже в течение 24-часового контакта с морской водой. До 80—84% цезия-137 со стекла и 90—95% с фторопласта-4 можно десорбировать 0,1-н. HNO_3 . Характерно, что процент десорбции за 1 час и 24 час практически одинаков. Это указывает на то, что диффузия из объема адсорбентов не имеет значения. Возможно, прочно удерживаемая часть цезия-137 соответствует взаимодействию между легко поляризующимся катионом цезия и различными атомными группировками на поверхности стекла и фторопласта-4.

На рис. 6 показана зависимость адсорбируемости церия-144 — празеодима-144 до и после окисления от времени выдерживания радиоцерия в морской воде. Окисление трехвалентного церия-144 перекисью водорода резко сказалось на адсорбционной способности радиоцерия. Повышение адсорбируемости (в меньшей мере с окисленным церием-144) с увеличением возраста раствора характерно для всех экспериментальных растворов, что связано с развитием процесса гидролиза и образованием продуктов, обладающих повышенным сродством к гидрофобной поверхности фторопласта-4. Процесс гидролиза для четырехвалентного церия идет интенсивнее, и наблюдаемые изменения адсорбируемости четырехвалентного церия

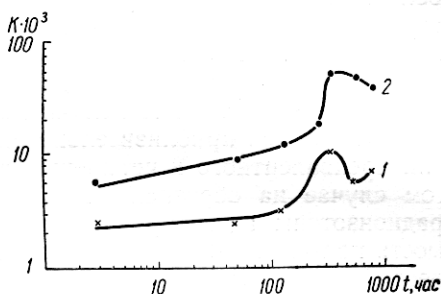


Рис. 6. Зависимость адсорбции четырехвалентного (1) и трехвалентного (2) церия-144 на фторопласте-4 от времени их выдерживания в морской воде; t — возраст раствора. Время адсорбции 10 мин.

следует, по-видимому, рассматривать как результат установления сложного динамического равновесия полидисперсных коллоидных форм четырехвалентного церия в растворе. При сравнении адсорбируемости иттрия-91 и церия-144 до окисления (рис. 3 и 6) спад адсорбируемости иттрия-91 наблюдается гораздо раньше и происходит интенсивнее, чем у трехвалентного церия. Возможно, для полного развития гидролиза церия и последующего сложного изменения адсорбируемости в результате взаимодействия и укрупнения продуктов гидролиза при данных значениях pH время старения растворов будет большим. Качественное различие наблюдается и при изучении десорбции церия-144 — празеодима-144 в раствор уксусной кислоты при pH 3 (табл. 1).

Дочерний празеодим-144 десорбируется гораздо лучше материнского церия-144 в том случае, если церий предварительно окислен. Отмечается приблизительно равная селективность при адсорбции трехвалентного и четырехвалентного церия-144. В том и другом случае на образцах фторопласта-4 материнский и дочерний радиоизотопы адсорбируются одинаково. Но равная адсорбируемость празеодима-144 и церия-144 с различной селективностью при десорбции свидетельствует о разной природе наблюдаемого процесса. В случае трехвалентного церия-144 — празеодима-144 одинаковая адсорбируемость празеодима-144 и церия-144 обусловлена образованием одинаковых гидролизных форм, возможно, сополимеризацией этих форм в растворе. При pH 3 они одинаково и десорбируются и ведут себя. В случае четырехвалентного церия-144 — празеодима-144 равная их адсорбируемость обусловлена удерживанием в фазе четырехвалентного церия радиогенного празеодима-144. Образование истинной коллоидной фазы четырехвалентного церия-144 можно представить как взаимодействие гидролизных форм сложного строения, удерживающих почти полностью дочерний празеодим-144.

О различной природе форм состояния церия-144 свидетельствует различная адсорбируемость празеодима-144 до и после окисления церия. Коэффициенты адсорбции празеодима-144 до окисления церия-144, как и следовало ожидать, гораздо выше таковых в случае, когда трехвалентный церий-144 окислен до четырехвалентного. Обращает на себя внимание тесная корреляция между адсорбируемостью церия-144 и празеодима-144 в течение всего времени старения растворов. Это исключает возможность объяснения синхронной адсорбируемости окислением дочернего трехвалентного празеодима-144 в четырехвалентный. В этом случае гидролизные превращения четырехвалентного празеодима-144 наблюдались бы в строгом соответствии с периодом полураспада дочернего радиоизотопа.

Долговременное действие окислителя в некоторых экспериментах устранялось нагреванием до полного разрушения перекиси (H_2O_2), но эффект был таким же. Как отмечалось ранее, максимальная адсорбция четырехвалентных элементов наблюдается в области значений pH 2—4. Адсорбция трехвалентных элементов при этих значениях pH незначительна.

Таблица 1

Зависимость адсорбируемости, остаточной активности и селективности (при адсорбции и десорбции до и после окисления в морской воде) микроколичеств Ce^{144} — Pr^{144} от возраста раствора

Возраст раствора, час	Ce^{144} (III) — Pr^{144}					Ce^{144} (IV) — Pr^{144}					$1K_{Pr^{144}} \cdot 10^3$
	Остаточная активность, %		γ_a	γ_d	$1K_{Pr^{144}} \cdot 10^3$	Остаточная активность, %		γ_a	γ_d	$2K_{Pr^{144}} \cdot 10^3$	$2K_{Pr^{144}} \cdot 10^3$
	Ce	Pr				Ce	Pr				
3	22,3	21,4	0,94	1,04	6,0	46,3	27,8	0,95	1,66	2,6	2,91
48	18,2	20,4	0,92	0,89	9,6	43,0	27,7	0,82	1,55	1,8	5,33
72	20,6	22,6	0,95	0,91	4,8	47,4	25,4	0,99	1,86	1,8	2,66
120	12,2	11,7	0,96	1,04	13,4	46,4	27,6	0,93	1,68	3,2	4,18
144	9,7	10,2	0,94	0,95	8,7	43,4	26,4	1,01	1,64	6,8	1,27
240	7,7	8,4	1,02	0,92	17,8	34,1	26	0,97	1,65	9,2	1,94
312	47,9	53,8	1,04	0,89	48,4	76,2	53,6	1,05	1,42	10,3	4,69
504	50,2	55,7	0,99	0,90	44,4	75,8	46,7	1,02	1,62	4,8	9,25
672	76,8	75,3	0,90	1,02	32,4	80,4	47,3	0,98	1,70	5,7	5,68

Примечание. Время адсорбции — 2 мин, десорбции — 1 мин. Десорбирующий раствор — уксусная кислота, pH 3.

Представляет большой интерес изучить сорбционное поведение церия-144 — празеодима-144 при подкислении исходных растворов (рН 8) до значений рН 2—3. Если церий-144 при окислении действительно меняет форму состояния, то это должно проявиться в адсорбируемости и селективности при десорбции церия-144 — празеодима-144. Как видно из табл. 2, подкисление выдержанных около 30 суток экспериментальных растворов с предварительно окисленным церием сказывается на адсорбируемости. Появляется селективность при адсорбции из растворов, предварительно обработанных перекисью водорода, и небольшая начальная селективность при продолжительном выдерживании растворов без окислителя. Следует отметить, что небольшая часть трехвалентного церия-144 все же, видимо, окисляется через продолжительное время за счет старения экспериментальных растворов. В условиях слабощелочных значений рН морской воды (рН 7—8) окислителем является растворенный кислород, содержание которого в поверхностных водах Черного моря может колебаться в зависимости от интенсивности фотосинтеза, изменения температуры воды и других факторов от 7 до 5 *мл/л* (Добржанская, 1967). Повышение адсорбируемости происходит лишь до определенного момента (табл. 2), затем продолжительность выдерживания образцов в растворе даже до 10 суток не изменяет адсорбируемости. Происходит своеобразное выбирание гидролизных форм четырехвалентного церия-144 на нескольких образцах, обладающих повышенным «сродством» к поверхности гидрофобного адсорбента. При подкислении растворов сформировавшиеся коллоидные частицы четырехвалентного церия частично пептизируются и тогда становится вполне возможным образование сложных гидролизных форм, занимающих промежуточное положение между молекулярно-дисперсионными и коллоидными формами состояния четырехвалентного церия. Возможность окисления трехвалентного церия в морской воде рассматривается в работе Карпендера и Гранта (Carpen-ter, Grant, 1967). Авторы установили окисление макроколичеств трехвалентного церия и высказали предположение о существовании четырехвалентного церия в морской воде. Увеличение рН в экспериментальных растворах (рН 10 в отличие от рН 6) изменяет селективность при десорбции, что может свидетельствовать об образовании гидролизных продуктов четырехвалентного церия-144 (табл. 3).

Область значений рН 8—9 является промежуточной и довольно интересна с точки зрения возможности окисления микроколичеств трехвалентного церия-144. Добавление к экспериментальному раствору с исходным значением рН 6 нескольких капель перекиси водорода вызывает увеличение селективности при десорбции, как и изменение величины рН экспериментальных растворов (рН 10). Сравнение селективностей (табл. 1) при десорбции с данными табл. 4, когда использовался уксусно-ацетатный раствор (рН 7,85), позволяет предположить, что наблюдаемые различия в селективности при десорбции в морской воде связаны со специфическими особенностями последней. Возможно, на процесс окисления церия-144

Таблица 2

Адсорбция микроколичеств Ce^{144} — Pr^{144} на фторопласте-4 и селективность адсорбции и десорбции (при подкислении морской воды предварительно окисленным и неокисленным церием) в зависимости от возраста раствора

Возраст раствора, час	Время адсорбции	$Ce^{144}_{(III)} - Pr^{144}$, pH 2,15				$Ce^{144}_{(IV)} - Pr^{144}$, pH 2,18				$1K_{Pr^{144}} \cdot 10^4$
		γ_a	γ_d	$1K_{Pr^{144}} \cdot 10^4$	$2K_{Ce^{144}} \cdot 10^4$	γ_a	γ_d	$2K_{Pr^{144}} \cdot 10^4$	$2K_{Ce^{144}} \cdot 10^4$	$1K_{Pr^{144}} \cdot 10^4$
1	2 мин	1,07	1,07	2,7	2,9	1,70	2,17	4,4	7,5	1,63
	5 »	1,07	1,08	5,4	5,8	1,82	1,18	4,6	8,4	0,85
	30 »	1,02	1,04	11,1	11,4	1,22	1,14	6,8	8,3	0,61
8	5 час	1,00	0,84	2,9	2,9	1,00	1,16	8,5	8,5	2,93
48	20 »	0,80	0,89	2,6	2,1	0,98	1,59	13,4	13,2	5,15
336	240 »	0,85	0,86	2,7	2,3	1,11	1,47	9,4	10,5	3,48

Примечание. Возраст исходных растворов 30 суток, pH до окисления 8,30, после окисления — 8,28.

Таблица 3

Влияние изменения pH и возраста раствора на селективность и процент остаточной активности Ce^{144} (III) — Pr^{144} на фторопласте-4 из морской воды

Возраст раствора, сутки	pH 6,08				pH 8,05				pH 10,00				pH 6,08 + 3 капли H_2O_2			
	Остаточная активность, %		γ_a	γ_d	Остаточная активность, %		γ_a	γ_d	Остаточная активность, %		γ_a	γ_d	Остаточная активность, %		γ_a	γ_d
	Ce^{144}	Pr^{144}			Ce^{144}	Pr^{144}			Ce^{144}	Pr^{144}			Ce^{144}	Pr^{144}		
28	80,0	82,4	0,95	0,97	75,5	71,9	1,0	1,05	92,9	80,0	1,0	1,16	35,6	24,5	1,0	1,45
40	78,9	86,7	0,99	0,91	79,6	73,7	0,97	1,08	84,7	74,9	0,95	1,13	68,2	50,8	1,01	1,34

оказывает конкурирующее действие комплексообразование церия с органическими компонентами морской воды. Вопросы воздействия комплексообразования на процессы гидролиза микроколичества трех- и четырехвалентного церия в морской воде требуют специального рассмотрения.

Состояние микроколичеств церия-144 и иттрия-91 в морской воде изучалось методом фильтрации на мембранных фильтрах Спицыным, Берновской, Поповым (1969). Этими авторами установлено

Таблица 4

Зависимость адсорбируемости, остаточной активности и селективности на фторопласте-4 в уксусно-ацетатном буферном растворе (рН 7,85) от времени старения раствора

Возраст раствора, час	Остаточная активность, % Ce ¹⁴⁴	Остаточная активность, % Pr ¹⁴⁴	γ_a	γ_d	$K_{Ce^{144}} \cdot 10^3$	$K_{Pr^{144}} \cdot 10^3$
72	44,2	37,1	1,19	1,19	4,2	4,8
120	55,6	43,7	0,96	1,27	6,0	6,2
192	71,7	53,1	1,00	1,35	8,5	8,5
432	70,4	52,5	0,89	1,34	22,3	24,8

Примечание. Десорбция в водный раствор уксусной кислоты, рН 3.

существование двух фракций микроколичеств радиоэлементов: фракции, задерживающейся на мембранных фильтрах с диаметром пор 0,1 мк, и фракции, условно «растворенной». Они допускают возможность существования в последней фракции высокодисперсного истинного коллоида труднорастворимых соединений иттрия-91 и церия-144.

Вопрос о том, всегда ли полимеризация продуктов гидролиза ведет к образованию коллоидных частиц гидроокиси металла, чрезвычайно сложен, поскольку выбор границы между коллоидом и полимером в значительной степени произволен, если основываться на величине частиц. Известно, что главная черта коллоидных систем — высокоразвитая поверхность раздела фаз. Однако для случая присутствия микроколичеств вещества в растворе радиохимия не располагает достаточно чувствительными методами, которые позволили бы установить наличие четкой границы раздела фаз между коллоидной частицей и окружающей средой. В наших условиях вполне вероятно образование коллоидных продуктов гидролиза, как следствие последовательной полимеризации гидролизованых ионов, занимающих промежуточное положение между частицами твердой фазы и полимерными молекулами гидроокисей.

Как было показано (Берестенева, Каргин, 1955), образование аморфных структур или полиядерных комплексов, в которых атомы металла соединены между собой «эоловыми» мостиками и образуют сетчатую структуру, не имеющую четкой границы раздела с окружающей средой, является общим механизмом генезиса коллоидных растворов труднорастворимых гидроокисей металлов. Исследование гетерогенных систем типа $Me^{n+} - Na - OH^- - Cl^- -$

H_2O (Аксельруд, Спиваковский, 1960) показало, что различные металлы по-разному реагируют на изменение концентрации «фона» — NaCl , в присутствии которого производилось осаждение основных солей и гидроокисей. При увеличении концентрации NaCl ($> 1\text{-H.}$) рН осаждения Y^{3+} , La^{3+} и лантанидов резко понижался.

Эти результаты, как и существенное уменьшение значения рН гидролиза в условиях осаждения иттрия и редкоземельных элементов непосредственно в морской воде (Orkanović, Pokrič, Furedi, Vranica, 1966), делают возможным предположить образование нейтральных продуктов гидролиза в условиях «индифферентных» электролитов.

НАКОПЛЕНИЕ РАЗНЫХ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ РАДИОНУКЛИДОВ

НАКОПЛЕНИЕ ИТТРИЯ

В предыдущем разделе показано, что для ряда радионуклидов адсорбционное поведение и, следовательно, физико-химическое состояние существенно зависят от времени пребывания их в морской воде. Так как адсорбция является одним из главных этапов и механизмов накопления и поскольку, как уже отмечалось, предыстория радионуклида (т. е. состояние, предварительная обработка перед внесением в морскую воду, время пребывания его в ней) в большой степени могут сказываться на накоплении морскими организмами, представляется интересным выяснить значение этих факторов в аккумуляции иттрия-91, церия-144 и таллия-204 гидробионтами. Очень важно знать способность морских организмов аккумулировать радиоактивные вещества в процессе изменения адсорбционных свойств и физико-химического состояния при их попадании в морскую среду. В случае, когда процесс накопления радиоактивных веществ происходит при изменении физико-химических свойств радионуклидов, скорость и величина его аккумуляции гидробионтом будут зависеть от динамики превращения и соотношения физико-химических форм, кинетики накопления каждой формы и времени пребывания гидробионтов в радиоактивной среде. Если периоды времени пребывания гидробионта будут строго постоянными на разных этапах физико-химических превращений радионуклида в морской среде, тогда при всех прочих равных условиях коэффициенты накопления будут отражать влияние изменения состояния радионуклида на его аккумуляцию организмом. Полученную таким образом кривую изменения величины коэффициентов накопления у гидробионта за равные промежутки времени его пребывания в среде на разных этапах изменения состояния радионуклида назовем дифференциальной кривой накопления. Очевидно, дифференциальная кривая накопления будет количественно отражать различия в аккумуляции разных лабильных форм радионуклида. Если же организм постоянно находится в среде на всех стадиях физико-химических превращений

радионуклида, тогда кривая зависимости величины коэффициентов накопления от времени будет интегральной, т. е. отражающей совокупность всех процессов накопления различных изменяющихся во времени физико-химических форм радионуклида.

Изучение накопления, как функции от времени пребывания радионуклидов в морской среде, имеет большое значение в тех

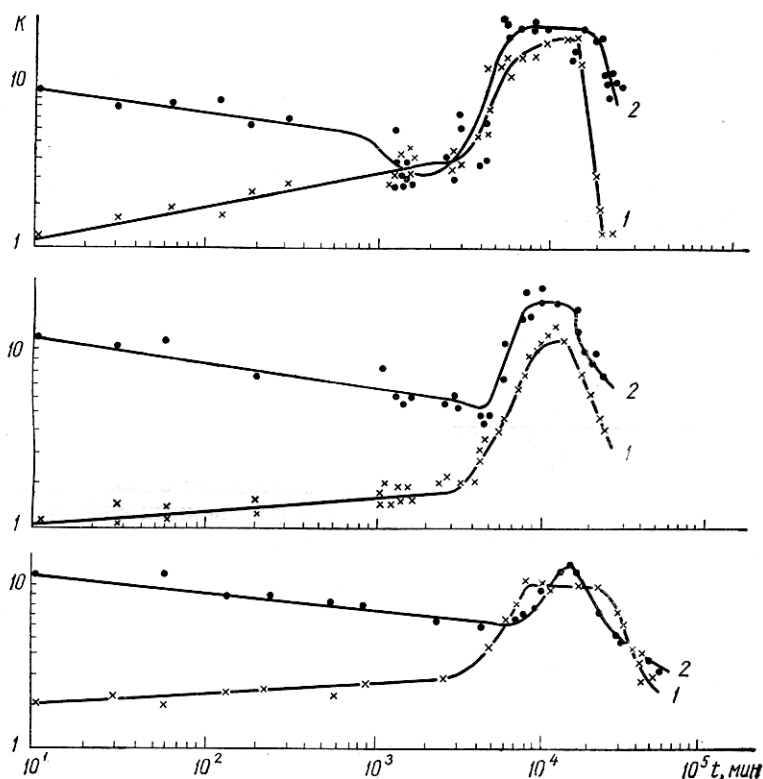


Рис. 7. Зависимость величины коэффициентов адсорбции на фторопласте-4 (1) и коэффициентов накопления водорослью *Ulva rigida* иттрия-91 (2) от времени выдерживания радиоактивного иттрия в морской воде. Время адсорбции и накопления 10 мин. Три графика отражают результаты трех идентичных опытов.

случаях, когда поступающие в морские акватории радионуклиды находятся в форме, отличной от таковой стабильного элемента, и установление равновесия изотопного обмена между радионуклидом и его стабильным носителем в море происходит в течение длительного времени. При внесении гидролизующихся радионуклидов из кислых растворов в морскую воду время установления равновесия изотопного обмена будет определяться скоростями реакций гидролиза и последующего взаимодействия гидролизированных форм с анионами

и взвешивали морскую воду и между собой. В этих случаях время пребывания радионуклидов после внесения в морскую воду может быть функцией их физико-химического состояния. Так, переход во взвешенную фракцию внесенных в морскую воду в виде растворенных препаратов иттрия-91 и церия-144 увеличивался в зависимости от времени их нахождения в ней (Спицын, Берновская, Попов, 1969; Carpenter, Grant, 1967). В связи с этим нами и были предприняты эксперименты по выяснению влияния времени пребывания иттрия-91 в морской воде на накопление его водорослями и раковинами мидий. На рис. 7 показаны изменения величины коэффициентов накопления

Таблица 5

Изменение коэффициентов адсорбции на фторопласте-4 и коэффициентов накопления раковинами мидий *Mytilus galloprovincialis* Y⁹¹ за 1 час в зависимости от времени выдерживания в морской воде

Через 8 час после внесения, А		Через 74 час после внесения, В		$\frac{A}{B}$	$\frac{B}{A}$
Раковина	Фторопласт-4	Раковина	Фторопласт-4	Раковина	Фторопласт-4
2,2	2,98	1,6	4,41	1,37	1,47
2,1	2,94	1,6	3,08	1,31	1,04
1,9	2,55	1,5	2,74	1,26	1,07
1,9	1,88	1,4	5,91	1,35	3,14
1,7	—	1,5	—	1,13	—
$\frac{\Sigma}{n} = 1,95$	$\frac{\Sigma}{n} = 2,44$	$\frac{\Sigma}{n} = 1,48$	$\frac{\Sigma}{n} = 4,02$	$\frac{\Sigma}{n} = 1,31$	$\frac{\Sigma}{n} = 1,76$

иттрия-91 зеленой водорослью *Ulva rigida* в результате контакта с радиоактивной морской водой в зависимости от времени выдерживания в ней радиоиттрия. В отличие от опыта с фторопластом-4 в начале опыта отмечалось некоторое уменьшение коэффициентов накопления иттрия-91. Это, вероятно, связано с тем, что в процессе гидролиза уменьшается величина заряда, приходящаяся на один атом иттрия, что, по-видимому, приводит к снижению накопления иттрия на гетерогенной поверхности ульвы, в то время как на нейтральной поверхности фторопласта-4 отмечается увеличение коэффициентов адсорбции. После 3—4 суток выдерживания иттрия-91 в морской воде происходит резкое повышение адсорбируемости на фторопласте-4 и накопления его ульвой. Это связано, как уже отмечалось, с образованием в морской воде неустойчивых, поверхностно-активных, гидролизных форм иттрия, которые вследствие своей неустойчивости стремятся адсорбироваться на любой поверхности, в том числе и биологической. Уменьшение коэффициентов накопления ульвы и адсорбируемости на фторопласте-4 через 10—12 суток после начала опыта можно объяснить образованием коллоидных продуктов полиядерной полимеризации радиоиттрия (табл. 5).

Добавление к раствору радиоактивного иттрия-91 в морской воде его стабильного носителя 0,55 г/л приводило в наших опытах к образованию видимого осадка и резкому уменьшению коэффици-

ентов адсорбции на фторопласте-4 и стекле. Уменьшение коэффициентов накопления иттрия-90 в опытах с *Ulva lactuca* наблюдал Хемпсон (Hampson M., 1967) при добавлении стабильного иттрия в морскую воду. Уменьшение адсорбции и накопление радиоиттрия в присутствии макроколичеств стабильного элемента может быть объяснено либо влиянием изотопного разбавления радионуклида, либо образованием слабо адсорбирующихся и накапливающихся коллоидных частиц иттрия, либо одновременным влиянием этих двух факторов.

Индикаторное количество иттрия-90 в указанных опытах Хемпсона накапливалось ульвой главным образом на внешней поверхности растения. Исследования накопления иттрия-90 ульвой в диапазоне рН морской воды 5,1—8,0 показали максимум накопления при рН 6,9 с последующим уменьшением его при рН 8,0. Наличие максимума на кривой адсорбции в зависимости от рН раствора, согласно представлениям Старика (1969), означает в ряде случаев образование коллоидных частиц для гидролизующихся элементов.

Эксперименты Гилевой (1965) показали, что иттрий-90 в коллоидной форме в меньшей степени накапливался пресноводными водорослями, чем в ионной. При достижении произведения растворимости уменьшение коэффициентов накопления кладофорой для двух концентраций иттрия происходило при разных значениях рН раствора. Это свидетельствует о том, что снижение накопления иттрия объясняется не прямым воздействием изменяющегося рН, а образованием коллоидной гидроокиси. Анализ дифференциальной кривой накопления иттрия-91 (рис. 7) и сопоставление полученных данных с имеющимися в литературе сведениями по накоплению различных форм иттрия водными растениями позволяет прийти к выводу, что уменьшение накопления иттрия ульвой в наших экспериментах происходит вследствие образования коллоидных частиц иттрия-91 после 10—12-дневного пребывания его в морской воде.

С точки зрения принципов метода меченых атомов применение кислотных растворов радиоизотопов иттрия для изучения обмена стабильного иттрия морскими организмами со средой недостаточно корректно вследствие нарушения требования индикаторности метки: весь радиоактивный иттрий в момент внесения находится в растворенном состоянии, в то время как 50% стабильного изотопа присутствует во взвешенном состоянии (Shigmats, 1968). Наиболее вероятными устойчивыми формами существования стабильного иттрия в море являются гидроокиси и фосфаты (Силлен, 1965). Однако радиоактивный иттрий может попадать в море в виде хлористых и азотнокислых соединений при испытательных взрывах термоядерного оружия и с радиоактивными отходами атомных энергетических установок (Шведов, Патин, 1968). Поэтому сравнительное изучение адсорбционного поведения и накопления иттрия-91, вводимого в морскую воду в виде гидроокиси, хлористых и азотнокислых растворов, представляет непосредственный практический интерес для интерпретации полученных результатов с целью прогнозирования

степени радиоактивного загрязнения гидробионтов, возможности использования геохимических данных для предсказания судьбы радиоактивных атомов и экстраполяции данных по коэффициентам накопления радионуклидов для выяснения биогеохимического круговорота стабильных изотопов в морских экологических системах.

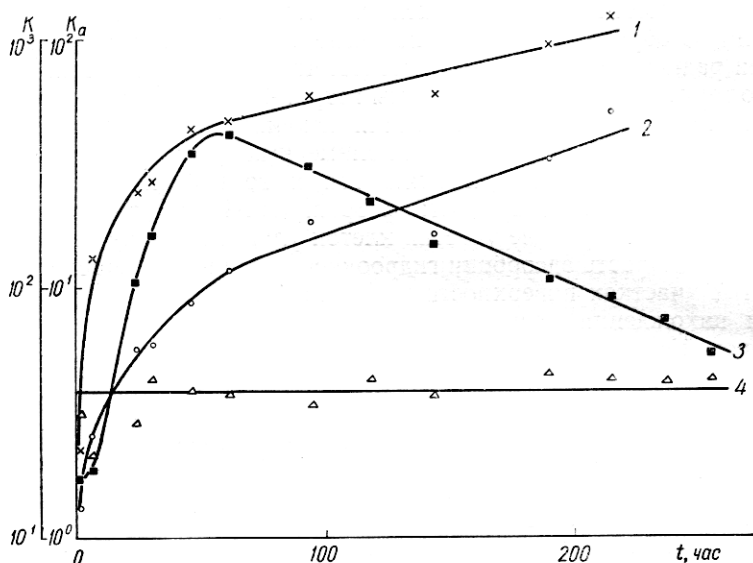


Рис. 8. Зависимость величины коэффициентов адсорбции и коэффициентов накопления водорослью *Ulva rigida* иттрия-91 от свойств исходных вносимых растворов активного иттрия.

Коэффициенты накопления *Ulva rigida*, pH вносимого раствора: 1—1—2; 2—10—12. Коэффициенты адсорбции иттрия-91 на фторопласте-4, pH вносимого раствора: 3—1—2; 4—10—12.

Предварительные эксперименты показали, что при внесении в экспериментальные аквариумы растворов иттрия-91 в слабых соляной и азотной кислотах (pH 1—2) зависимость его адсорбции на фторопласте-4 от времени пребывания в морской воде и накопления ульвой в этих двух случаях были практически одинаковы (рис. 8, 1). В течение всего эксперимента интегральные кривые накопления отражают существенные отличия в аккумуляции ульвой введенных в среду двух разных физико-химических форм иттрия-91. Одновременное изучение адсорбционных свойств различных форм радиоиттрия на фторопласте-4 в течение 10-минутного контакта с морской водой в зависимости от времени пребывания иттрия-91 в аквариумах с ульвой показало, что внесенный в ионодисперсном состоянии иттрий-91 претерпевает физико-химические превращения с образованием продуктов гидролиза с различной адсорбционной способностью (рис. 8, 3). В то же время иттрий-91, введенный в морскую воду в виде коллоидной гидроокиси, на протяжении всего эксперимента от-

личается постоянством своих адсорбционных свойств (рис. 8, 4). Поскольку адсорбционная способность нейтральных гидролизированных форм падает с развитием процесса их полимеризации (Спицын, Берновская, Попов, 1968), уменьшение адсорбируемости введенной в морскую воду ионной формы иттрия-91 в наших опытах до уровня адсорбируемости его гидроокиси свидетельствует в пользу точки зрения об образовании в морской воде истинных коллоидов гидроокиси радиоиттрия. Следует отметить, что в случае внесения в морскую воду ионно-дисперсной формы иттрия-91 накопление его ульвой происходит в процессе образования изменяющихся, неустойчивых гидроксидов, основных солей и полимерных форм с разным числом гидроксильных групп с изменяющимися во времени адсорбционными свойствами. Поверхность фторопласта-4 по своим свойствам похожа на гидрофобные участки клеток ульвы. Поэтому можно считать, что скорость адсорбции гидроокиси иттрия-91 в морской среде на этих участках поверхности водорослей не будет зависеть от времени нахождения радиоактивных коллоидов гидроокиси иттрия в морской воде, по крайней мере в течение первых 10 суток. Изменение же адсорбционных свойств попадающего в море иттрия-91 в ионной форме может существенным образом сказываться на скорости его концентрирования на гидрофобных участках растений. Поскольку формы существования стабильного иттрия в море образуются в результате сравнительно длительных геохимических процессов, равновесие между его формами и фазовым состоянием, по-видимому, можно считать довольно устойчивым, что должно обеспечивать относительную стабильность во времени его адсорбционных свойств и доступность для накопления гидробионтами. С этой точки зрения применение коллоидной гидроокиси иттрия-91 с устойчивыми во времени адсорбционными свойствами для имитации процессов накопления организмами стабильного иттрия, вероятно, в большей степени соответствует требованию поставленной задачи, чем использование для этой цели азотнокислых и солянокислых растворов иттрия-91. Результаты наших экспериментов хорошо согласуются с данными Девиса (Davies, 1967) по накоплению радиоактивного железа диатомовыми водорослями. Водоросли лучше накапливали железо, внесенное в морскую воду в солянокислом растворе, чем гидроокиси железа, «старевшие» в морской воде в течение месяца. По мнению Девиса, «старевшая» гидроокись радиоактивного железа по своим свойствам более сходна со свойствами стабильного железа в море, чем радиожелезо, только что внесенное в морскую воду из солянокислого раствора.

Полученные различия в адсорбционном поведении и накоплении водорослями иттрия-91 из разных препаратов, имитирующих различные формы поступления в морские акватории радиоиттрия (из атмосферных выпадений, промышленных радиоактивных отходов) и вероятную форму существования стабильного иттрия в море, могут оказаться одной из причин возможных ошибок при использовании данных по концентрации стабильного иттрия в гидробионтах

для прогнозирования степени загрязнения морских организмов радиоактивными изотопами иттрия.

Сопоставление дифференциальной и интегральной кривых накопления иттрия-91, введенного в аквариум в ионно-дисперсном состоянии, позволяет считать, что сложный характер интегральной кривой в определенной степени зависит от изменения скорости накопления водорослью появляющихся в процессе гидролиза разнообразных форм радиоиттрия. Подтверждением вывода о том, что именно гетерогенность изменяющихся во времени форм иттрия-91 — одна из причин сложного характера изменения скорости его накопления ульвой, является зависимость адсорбируемости иттрия-91 на однородной поверхности фторопласта-4 от времени пребывания радионуклида в морской воде. Следовательно, изменение физико-химического состояния радионуклидов в зависимости от времени пребывания его в морской воде — один из факторов, влияющих на кинетику накопления радиоактивных веществ гидробионтами.

Представленные в табл. 1 и на рис. 7 и 8 данные по накоплению иттрия-91 ульвой и раковинами мидий, а также его адсорбции на фторопласте-4 свидетельствуют о четкой взаимосвязи аккумуляции организмами различных его форм с адсорбируемостью их на фторопласте-4. Это обстоятельство и обнаруженные различия адсорбируемости иттрия-90 и иттрия-91 при изучении их одновременной адсорбции на фторопласте-4 позволяют прийти к заключению, что иттрий-90 и иттрий-91 по-разному будут накапливаться морскими организмами и что иттрий-90 неприменим в качестве «метки» для исследования обмена стабильного иттрия между организмом и морской средой. При длительном времени круговорота стабильного иттрия в системе гидробионт — среда различия в динамике обмена иттрия-90 и стабильного элемента должны быть обязательны в соответствии с законом кинетики изотопного обмена — когда скорость изучаемого процесса мала по сравнению со скоростью распада радиоактивной метки (Макаров, 1966).

Поскольку введенный в морскую воду в ионно-дисперсной форме иттрий-91 в процессе гидролиза неизбежно должен образовывать гидроксиды, основные соли и полимерные гидролизные формы с различными поверхностно-активными свойствами и разной доступностью для аккумуляции морскими организмами, изучение накопления радиоиттрия гидробионтами в зависимости от времени его пребывания в морской воде является, по нашему мнению, одним из способов исследования аккумуляции организмами промежуточных, неустойчивых форм гидролизующихся элементов.

НАКОПЛЕНИЕ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ И ФИЗИЧЕСКИХ ФОРМ ЦЕРИЯ-144 МОРСКИМИ ОРГАНИЗМАМИ

Изучение накопления церия-144 разной валентности предпринято с целью выяснения степени аккумуляции различных химических форм и физического состояния радионуклида. В своей работе по

состоянию и накоплению радиоактивного церия гидробионтами в морской воде Фукай и Хуинх-Нгок (Fukai, Huynh-Ngoc, 1968) указывают на противоречия в вопросе об аккумуляции церия-144 морскими организмами во взвешенном и растворенном состоянии. Исследуя в эксперименте состояние церия-144 в среде с фитопланктоном методом фильтрации и диализа одновременно с накоплением его клетками растений, Райс и Виллис (Rice, Willis, 1959) пришли к выводу, что взвешенная фракция церия-144 лучше накапливалась фитопланктоном, чем растворенная. Исследования других авторов (Chessellet, Lalou, 1965) показали, что церий из атмосферных радиоактивных выпадений поглощался морскими организмами в растворенном состоянии. В литературе имеются сведения о различии химических форм поступления радиоцерия из атмосферных выпадений и промышленных радиоактивных отходов (Шведов, Патин, 1968), зависимости химических превращений и фазового состояния от солености, температуры и сроков хранения морской воды после внесения в нее радиоизотопов церия (Спицын, Берновская, Попов, 1969; Rice, Willic, 1959; Carpenter, Grant, 1967; Fukai, Huynh-Ngoc, 1968). Кислотность и «возраст» растворов церия-144, использующихся в экспериментах, являются важными факторами, влияющими на поведение его в морской воде (Fukai, Huynh-Ngoc, 1968). Хияма и Симицу (Hyama, Shimizu, 1964) отмечают изменение соотношения взвешенной и растворенной форм церия-144 в разных экспериментах. По-видимому, большая вариабельность величин коэффициентов накопления гидробионтами радиоцерия в экспериментах (Поликарпов, 1964; Баринов, 1965; Hyama, Shimizu, 1964) обусловлена свойствами различных препаратов церия-144.

Теоретические расчеты равновесной физико-химической модели морской воды (Силлен, 1965) предсказывают возможность существования стабильного церия в различных химических формах и разном физическом состоянии. Исследования концентрации церия в прибрежных водах (Carpenter, Grant, 1967) показали гетерогенность состояния и разнообразие химических форм стабильного церия. Основываясь на экспериментах по изучению состояния церия-141 комбинированием фильтрации и центрифугирования, авторы пришли к выводу, что этот метод имеет ограниченную пригодность, полученные данные весьма произвольны и могут приводить к значительным ошибкам в определении растворимости церия. Изучение накопления церия-144 гидробионтами в зависимости от фазового состояния в морской воде, в связи с условностью и неоднозначностью его определения методом фильтрования без сведений о химических формах радионуклида, едва ли можно считать удачным, поскольку именно химические формы элемента определяют его фазовое состояние, как показано нашими экспериментами по селективности адсорбции и десорбции церия-144 и празеодима-144 на фторопласте-4 при исследовании адсорбции и десорбции трех- и четырехвалентного церия-144 из морской воды. Требования методологии морской радиоэкологии и метода меченых атомов в связи с разнообразием форм по-

ступления радиоцерия в океан и гетерогенностью состояния его стабильного носителя в море, очевидно, предполагают применение разных химических форм радиоактивного церия в исследованиях, предпринятых для предсказания степени радиоактивного загрязнения гидробионтов радиоцерием и выяснения биогеохимического круговорота стабильного элемента (рис. 9).

Следует отметить, что во всех шести проведенных нами экспериментах по сравнительному изучению накопления трех- и четырехвалентного церия, несмотря на некоторую вариабильность коэффициентов накопления, аккумуляция четырехвалентного церия ульвой, независимо от способа его приготовления, всегда была ниже, чем трехвалентного. Результаты наших экспериментов по динамике накопления трех- и четырехвалентного церия-144 водорослями, а также данные о существовании разных химических форм стабильного церия в океанических водах позволяют предположить, что обмен ими между организмом и средой будет зависеть от соотношения различных химических форм церия в море. Полученная в наших экспери-

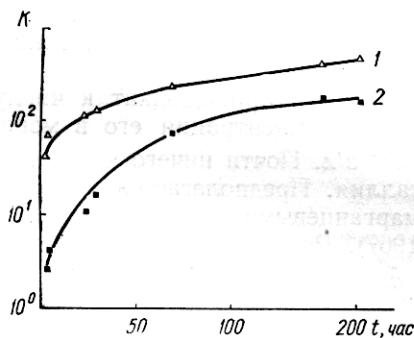


Рис. 9. Коэффициенты накопления трехвалентного (1) и четырехвалентного (2) церия-144 водорослью *Ulva rigida*.

ментах зависимость селективности адсорбции церия-144 и празеодима-144 на фторопласте-4 от химической формы церия-144 и времени его нахождения в морской воде свидетельствуют о том, что различные химические формы радиоцерия, загрязняющие морские и океанические воды, в течение довольно значительного времени будут отличаться как друг от друга, так, вероятно, и от форм стабильного элемента. Следовательно, время пребывания различных химических форм радиоизотопов церия в морской воде в известной степени будет критическим фактором, определяющим их адсорбцию грунтами, взвесями и биологическими поверхностями. Сравнение растворимости гидроокисей трех- и четырехвалентного церия наводит на мысль, что весь четырехвалентный церий-144 в наших экспериментах должен находиться в коллоидной форме, в то время как часть трехвалентного церия-144, по данным ряда авторов, находится в растворенном состоянии (Спицын, Берновская, Попов, 1969; Carpenter, Grant, 1967; Fukai, Huynh-Ngoc, 1968), так как при использованных в наших опытах концентрациях радиоизотопа не достигается произведение растворимости его гидроокиси. В свете этих данных результаты экспериментов показывают, что коллоидная фракция церия-144 хуже накапливается морскими растениями, чем растворенная.

Интерпретация результатов наших исследований динамики накопления церия-144 водорослями, с точки зрения имитации кинетики

накопления различных химических форм стабильного элемента, приводит к опасению, что использование коэффициентов накопления радиоцерия, полученных только для одной формы, недостаточно для расчета скоростей круговорота всего стабильного церия. Обоснованность такого рода опасений подтверждают также данные по отличию коэффициентов накопления гидробионтами стабильного церия в природе и радиоцерия в опытах (Templeton, 1959; Strohal, Lulič, 1968; Jelisivčič, Lucu, Strohal, 1968).

МЕХАНИЗМЫ НАКОПЛЕНИЯ РАЗЛИЧНЫХ ХИМИЧЕСКИХ ФОРМ ТАЛЛИЯ-204 МОРСКИМИ ОРГАНИЗМАМИ

Таллий принадлежит к числу рассеянных элементов морской воды. Концентрация его в морских водах чрезвычайно мала — 10^{-8} г/л. Почти ничего не известно о биогеохимическом поведении таллия. Предполагается, что он может концентрироваться железомарганцевыми конкрециями в трехвалентной форме (Виноградов, 1967). Радиоактивный таллий - 208 был обнаружен в числе других радионуклидов в тихоокеанских лососях (Jenkins, 1969). Бейкер (Baker, 1964), исследуя обмен натрия в нерве краба *Maiya Squinado* в искусственной морской воде, установил, что при отсутствии в среде калия натрий не выводился из нерва. Калий мог быть заменен рубидием и одновалентным таллием.

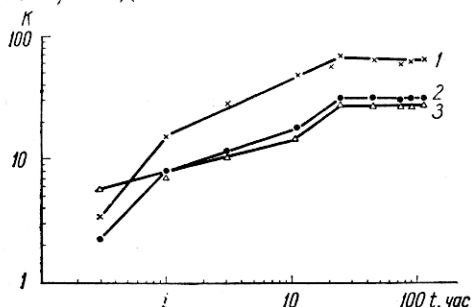


Рис. 10. Накопление различных форм таллия-204 водорослью *Ulva rigida*.

Коэффициенты накопления: 1 — сернокислородо трехвалентного таллия-204; 2 — одновалентного таллия-204; 3 — гидроксиды трехвалентного таллия-204.

(Коренман, 1961). Гидролиз трехвалентного таллия в сернокислой среде приводит к образованию труднорастворимой гидроксиды даже в слабокислых растворах (Старик, 1969). Таким образом, таллий является весьма удобным элементом для сравнительного изучения накопления организмами различных химических форм и физического состояния одного и того же элемента. Кроме того, в литературе имеются сведения о том, что вследствие сходства химических свойств и величины кристаллического радиуса ионов таллия и калия одновалентный таллий ведет себя в организме, как калий (Mullins, More, 1960). Поэтому были предприняты исследования с целью выяснения механизмов аккумуляции и биологической роли различных химических форм таллия.

Наши предварительные эксперименты со средиземноморскими гиперидеями показали, что равновесный режим накопления цезия-134 и одновалентного таллия-204 устанавливался для этого вида животных в течение нескольких часов. Средняя величина коэффициента накопления гиперидеями одновалентного таллия-204 была равна 32 единицам. Порядки величин коэффициентов накопления моллюсками *Mytilus galloprovincialis* одновалентного таллия-204 в наших опытах были сходны с таковыми для цезия-137 и стабильного калия мидиями (Зесенко, 1967). Изучение накопления одно- и трехвалентного таллия-204 ульвой методами микро- и макрорадиоавтографии (Любимов, Токарева, 1969) позволило предположить наличие различного механизма накопления разных химических форм таллия-204.

На рис. 10 приведены данные о коэффициентах накопления ульвой применявшихся в экспериментах одновалентного и трехвалентного (коллоидной гидроокиси и серноокислого) таллия-204. Отмечено небольшое, но достоверное превышение величин равновесных коэффициентов накопления одновалентного таллия-204 по сравнению с таковыми гидроокиси трехвалентного таллия-204. Наибольшие ве-

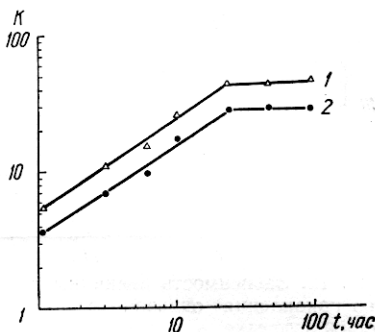


Рис. 11. Зависимость величины коэффициентов накопления одновалентного таллия-204 водорослью *Ulva rigida* от температуры: 1 — при 24° С; 2 — при 14° С.

Таблица 6
Аккумуляция одно- и трехвалентного Tl^{204} водорослью *Ulva rigida* в зависимости от температуры среды

Экспозиция, час	Коэффициент накопления		$\frac{{}^2K_{Tl(I)}^{204}}{{}^1K_{Tl(I)}^{204}}$	Коэффициент накопления		$\frac{{}^2K_{Tl(III)}^{204}}{{}^1K_{Tl(III)}^{204}}$
	${}^1K_{Tl(I)}^{204},$ $t_1 = 14^\circ$	${}^2K_{Tl(I)}^{204},$ $t_2 = 24^\circ$		${}^1K_{Tl(III)}^{204},$ $t_1 = 14^\circ$	${}^2K_{Tl(III)}^{204},$ $t_2 = 24^\circ$	
1	3,6	5,4	1,5	8,2	8,0	0,9
3	6,9	11,0	1,6	12,4	15,1	1,2
6	9,6	15,4	1,6	18,2	15,1	0,9
10	16,4	26,1	1,6	32,1	36,9	1,1
24	27,1	43,9	1,6	66,2	54,0	0,9
48	28,4	43,5	1,5	67,1	62,0	0,9

личины коэффициентов накопления получены для серноокислого трехвалентного таллия-204. Это, вероятно, обусловлено образованием его разнообразных комплексных соединений в морской воде. Сравнительное изучение действия температуры на накопление одно- и трехвалентного таллия-204 ульвой (рис. 11, табл. 6) показало влияние

температуры на аккумуляцию одновалентного таллия и отсутствие температурной зависимости величин коэффициентов накопления сернокислого трехвалентного таллия-204. Очевидно, трехвалентный таллий пассивно накапливается водорослями на внешней и внутренней

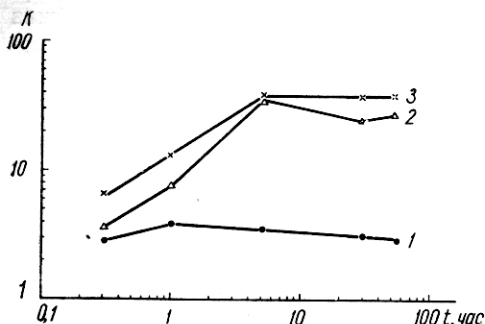


Рис. 12. Зависимость величины коэффициентов накопления одновалентного таллия-204 от присутствия в морской воде ингибиторов — фтористого натрия и 2,4-динитрофенола:

1 — NaF; 2 — 2,4-динитрофенол; 3 — контроль.

сно закону Вант-Гоффа, зависит от температуры. Поскольку накопление — это разность между поступлением и выведением элемента из организма в случае его изотопного обмена (Поликарпов, 1967), различие величин равновесных коэффициентов накопления таллия-204 может быть понято на основе представления об изменении соотношения скоростей поступления и выведения элемента клетками растений при установлении динамического равновесия.

В присутствии в среде 2,4-динитрофенола, разобщающего процесс окисления и фосфорилирования, и фтористого натрия, подавляющего гликолиз, уменьшается накопление одновалентного таллия-204 (рис. 12).

Из рис. 13 видно, что уменьшение коэффициентов накопления таллия в присутствии в среде фтористого натрия и последующее их увеличение при очередном пересаживании ульвы в аквариум с такой же концентрацией таллия-204, но без NaF можно в первом при-

поверхностях клеток растений. Характеристика кривых накопления (рис. 11) свидетельствует об изменении констант скоростей накопления при повышении температуры и указывает на участие химических реакций в процессе аккумуляции одновалентного таллия-204 ульвой. Подтверждением этого служит увеличение коэффициентов накопления в 1,6 раза при повышении температуры на 10° (табл. 6), так как изменение констант скоростей химических реакций, согласо-

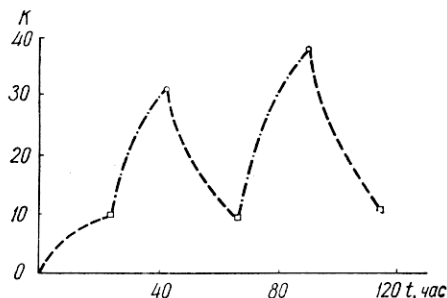


Рис. 13. Изменение величины коэффициентов накопления одновалентного таллия-204 ульвой при последовательном пересаживании водоросли из аквариума с таллием-204 в присутствии NaF (□) в аквариум с такой же концентрацией одновалентного таллия-204 без NaF (○).

Пунктир — время пребывания водоросли в морской воде с таллием-204 в присутствии NaF, штрихпунктир — время пребывания ульвы в морской воде с такой же концентрацией таллия-204 без NaF.

ближении объяснить тем, что присутствие сравнительно токсичного фтористого натрия не приводит к гибели растений, а оказывает угнетающее действие на процессы аккумуляции и вместе с тем может способствовать выведению таллия-204. Угнетающее действие фтористого натрия на процессы поступления таллия-204 в клетки ульвы происходит вследствие подавления гликолиза и, возможно, фотосинтеза и ряда других ферментативных процессов путем связывания ионами фтора магния в хлорофилле и магниепротеиновых ферментах. Накопление убитыми нагреванием водорослями одновалентного таллия было одинаковым без фтористого натрия и при добавлении его в морскую воду. Это свидетельствует о том, что снижение величин коэффициентов накопления одновалентного таллия-204 живыми растениями в присутствии в аквариуме фтористого натрия вызвано влиянием фтора на процессы жизнедеятельности водорослей, а не изменением физико-химического состояния таллия вследствие возможного химического взаимодействия его с фтором. Коэффициенты накопления убитыми водорослями одновалентного таллия-204 значительно меньше, чем у живых. Добавление в морскую воду фтористого натрия не оказывало угнетающего действия на накопление ульвой трехвалентного таллия-204 (рис. 14).

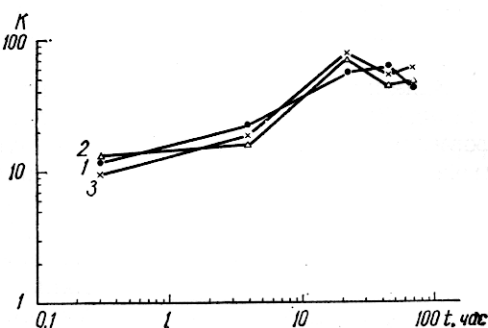


Рис. 14. Изменение величины коэффициентов накопления сернистого трехвалентного таллия-204 водорослью *Ulva rigida* в присутствии ингибиторов — NaF и 2, 4-динитрофенола:
1 — NaF; 2 — 2,4-динитрофенол; 3 — контроль.

Из рис. 15 видно, что освещение ускоряет процессы накопления одновалентного таллия-204 и его равновесные коэффициенты накопления в этом случае выше, чем таковые у водорослей, содержащихся в темноте.

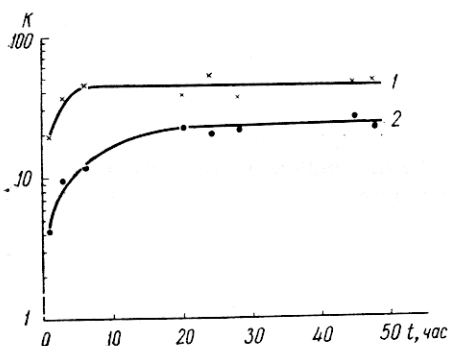


Рис. 15. Коэффициенты накопления одновалентного таллия-204 водорослью *Ulva rigida* на свету (1) и в темноте (2).

На рис. 16 показано, как на свету и в темноте уменьшается количество одновалентного таллия-204 в водорослях, предварительно накопивших его на свету до равновесного состояния, а затем помещенных в чистую морскую воду. Начальная активность водорослей до

помещения их в чистую морскую воду была принята равной единице. Данные рис. 16 свидетельствуют о том, что одновалентный таллий практически полностью обменивается водорослями со средой. Скорость его выведения зависит от процессов фотосинтеза. Накопление трехвалентного таллия-204 ульвой не зависело от освещения.

Влияние ингибиторов и освещения на накопление одновалентного таллия-204, на гликолиз, окислительное и фотосинтетическое фосфорилирование, т. е. на основные биохимические процессы, вырабатывающие энергию в клетках растений, показывают взаимосвязь

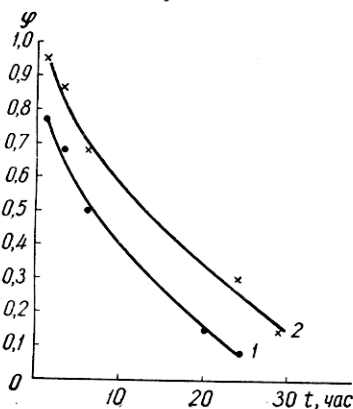


Рис. 16. Доля оставшейся активности одновалентного таллия-204 при выведении его водорослью *Ulva rigida* в чистой морской воде на свету (1) и в темноте (2).

Ulva lactuca и *Chaetomorpha Darwini* зависело от температуры, освещения и присутствия ингибиторов окислительного фосфорилирования. Уменьшение скорости потока калия внутрь клеток приводило в темноте к снижению концентрации калия в растениях. Из наших предварительных экспериментов с ульвой следует, что двухсуточное пребывание водорослей в темноте не способствовало уменьшению концентрации калия по сравнению с контрольными водорослями, находившимися при естественном чередовании освещения и темноты (день и ночь).

Сходство химических свойств и процессов аккумуляции калия и одновалентного таллия-204 водорослями позволяет предположить сходство их биологической роли. Свидетельством в пользу этого предположения служат исследования активирования одновалентным таллием фосфатаз мозга быка и АТФ-азы почек кролика. Опыты показали, что одновалентный таллий при активировании этих ферментов не только мог заменять калий, но и был при этом в 9—10 раз более эффективен, чем заменяемый им калий (Britten, Blank, 1968; Inturusi, 1969).

Приведенные выше результаты сравнительного изучения накопления разных химических форм таллия-204 ульвой показывают, что одновалентный таллий-204 аккумулируется водорослью путем активного транспорта с участием ферментативных процессов и, по-видимому, играет сходную с калием биологическую роль, в то время как трехвалентный таллий-204 аккумулируется ульвой пассивно — путем диффузии и адсорбции на внешних и внутренних поверхностях клеток растений.

Различие уровней и механизмов концентрирования разных химических форм таллия-204 свидетельствует о том, что изучение закономерностей поведения радионуклидов в морской среде, обмена элементов между организмом и средой, биологической роли элементов требует применения в исследованиях разных физико-химических форм радионуклидов.

ВЫВОДЫ

1. Адсорбируемость на гидрофобной неионнообменной поверхности фторопласта-4 микроколичеств иттрия-91, иттрия-90 и трехвалентного церия-144, внесенных в морскую воду в ионно-дисперсной форме, зависит от времени пребывания их в морской воде. Увеличение адсорбционной способности иттрия-91, иттрия-90 и трехвалентного церия на фторопласте-4 и стекле может быть объяснено развитием гидролитических процессов в морской воде с образованием неустойчивых поверхностно-активных продуктов гидролиза. Последующее уменьшение адсорбируемости иттрия-91 и трехвалентного церия-144 связано, по-видимому, с ассоциацией продуктов гидролиза — с образованием более крупных и менее адсорбируемых форм радионуклидов.

2. Адсорбционное поведение иттрия-90 и иттрия-91 различно и зависит от времени пребывания иттрия-91 в морской воде.

3. Адсорбция цезия-137 на стекле и фторопласте-4 незначительна и не зависит от времени пребывания радионуклида в морской воде, что указывает на стабильность его физико-химических форм состояния.

4. Адсорбируемость четырехвалентного церия-144 в морской воде приблизительно на порядок ниже, чем трехвалентного.

5. Адсорбируемость празеодима-144 коррелирует с адсорбируемостью трех- и четырехвалентного церия-144 в течение всего времени их пребывания в морской воде. Трехвалентный церий-144 частично окисляется в морской воде.

6. Четырехвалентный церий-144 образует в морской воде истинные коллоиды различной степени дисперсности.

7. Совокупность полученных экспериментальных данных нельзя объяснить, если предположить, что микроколичества гидролизующихся радионуклидов в морской воде существуют в форме, полностью адсорбированной на загрязнениях и взвешях.

8. Адсорбция гидроокиси иттрия-91 на фторопласте-4 не зависит от времени пребывания радионуклида в морской воде.

9. Накопление морскими организмами иттрия-91, внесенного в ионно-дисперсном состоянии в морскую среду, зависит от времени пребывания и физико-химических превращений радионуклида в морской воде.

10. Иттрий-91, внесенный в морскую воду в ионно-дисперсной форме, больше накапливается ульвой, чем коллоидная гидроокись иттрия-91.

11. Четырехвалентный церий-144 накапливается ульвой меньше, чем трехвалентный.

12. Одновалентный таллий-204 аккумулируется ульвой путем активного транспорта. При этом участвуют ферментативные реакции, действующие одновременно с энергетическим обменом клеток.

13. Гидроокись трехвалентного таллия-204 концентрируется ульвой меньше, чем трехвалентный таллий-204, внесенный из сернокислого раствора.

14. Трехвалентный таллий-204 аккумулируется ульвой пассивно в результате диффузии и адсорбции.

15. Изучение поведения, обмена радиоактивных веществ и стабильных элементов между организмом и морской средой, выяснение биологической роли и механизмов концентрирования различных химических элементов требуют применения различных физико-химических форм радионуклидов.

ГЛАВА II

ПОВЕДЕНИЕ ЦИНКА-65 В МОРСКОЙ ВОДЕ

И НАКОПЛЕНИЕ ЕГО ГИДРОБИОНТАМИ

Судьба любого химического элемента или его радионуклида в морской среде определяется многими физическими, химическими и биологическими факторами. Физико-химические свойства морской воды — мало изменяющийся рН, значительная ионная сила и т. д. — формируют свойства, поведение ионов и радионуклидов, попадающих тем или иным путем в моря и океаны.

Поступление химического элемента либо его радионуклида в морские организмы начинается с адсорбций, а адсорбционные процессы зависят от физико-химического состояния как поверхностей, так и растворенных в морской воде веществ. Изымая определенное количество химического элемента в процессе жизнедеятельности или за счет адсорбционных процессов, морские организмы влияют на концентрацию, соотношение различных физико-химических форм элементов в морской среде. Проблемы поведения и накопления химических элементов и их радионуклидов оказываются, таким образом, взаимозависимыми, разрешение их в отдельности затруднено, а иногда и невозможно.

Часто радионуклиды, введенные в морскую среду, ведут себя иначе, чем стабильные изотопы того же элемента, прошедшие дли-

тельный цикл геохимических превращений в морской среде. Бернхард (Bernhard, 1968), Бернхард и Заттера (Bernhard, Zattera, 1969) экспериментально показали, что цинк стабильный и цинк-65 по-разному концентрируются из искусственной и естественной морской воды как одноклеточными водорослями *Phaeodactylum tricornutum*, так и смолой Chelex-100. В природных условиях устрицы накапливают стабильный и радиоактивный цинк почти до равных коэффициентов накопления, а в планктоне последние отличаются почти в два раза (Naidu, Seymour, 1969).

Различие в поведении элементов и их радионуклидов, находящихся в морской воде в разных химических формах и состояниях, отмечают Чипман (Chipman, 1966), Мохлин (Mauchline, 1963), Г. Поликарпов (Polikarpov, 1966), Фукай и Хуинх-Нгок (Fukai, Huynh-Ngoc, 1968).

В радиоэкологических экспериментальных исследованиях имеют большое значение изменения физико-химического состояния радионуклидов, внесенных в морскую воду из стандартных фабричных фасовок (Зесенко и др., 1968; Иванов, Любимов, 1970). Параллельно полученные данные по изменению адсорбционных свойств радионуклидов и аккумуляции их гидробионтами позволяют более точно интерпретировать экспериментальные данные и судить о некоторых деталях механизмов аккумуляции радионуклидов гидробионтами.

Существуют различные точки зрения относительно механизма накопления радиоцинка гидробионтами. Ряд авторов указывает на связь метаболизма организмов с обменом цинка (Bachman, Odum, 1960; Odum, 1961; Odum, Galley, 1963; Shulman и др., 1961; Edwards, 1967; Bernhard, 1968), другие исследователи большое значение в накоплении радиоактивного цинка животными и растениями придают небиологическим процессам — адсорбции и диффузии (Gutknecht, 1961; 1963; 1965; Broda, Dresser, Findenegg, 1964; Fowler, Small, Dean, 1969).

Механизм накопления радиоцинка, как и других изотопов, гидробионтами будет зависеть от поведения, формы и физико-химического состояния его в морской воде. Исследованием поведения радиоцинка в морской воде занимались Фукай и Хуинх-Нгок (Fukai a. Huynh-Ngoc, 1968), Маразович и Пучар (Marazović a. Pučar, 1966a, b).

Фукай и Хуинх-Нгок (Fukai a. Huynh-Ngoc, 1968) изучали поведение цинка-65 при внесении его в морскую воду при различных значениях pH с добавлением и без добавления гидроокиси железа. Югославские ученые (Marazović a. Pučar, 1966 a, b) при выяснении поведения радиоцинка в морской воде использовали электродиализ через ионообменные мембраны и двухмерную электрохроматографию. Их исследования показали, что цинк находится в морской воде в растворенной форме и ведет себя, как катион, но одинаково адсорбируется на анионо- и катионообменных смолах, что свидетельствует о его амфотерном характере.

Изучением образования хелатных систем цинка в морской воде с использованием ЭДТА и других органических реагентов

занимались Дуурсма и Севенгайзен (Duursma a. Sevenhuysen, 1966), Бернхард и Цаттера (Bernhard a. Zattera, 1967), Торти и Папуччи (Torti a. Parucci, 1969) и ряд других исследователей (Annual Report, 1966). Определялось влияние ЭДТА и других хелатирующих смол на накопление цинка-65 морскими организмами.

Изучение поведения и накопления радионуклидов биогенных элементов помимо радиобиологического значения имеет также биогеохимический и физиологический смысл, поскольку методом меченых атомов исследуются доступность, пути поступления, усвоения и локализации важных в биологическом отношении химических элементов (Rice, 1963; Polikarpov, 1966; Bernhard, 1968).

По сообщению А. И. Войнара (1960), необходимость цинка для низших растений была показана еще в 1863 г. За последние 20 лет значение цинка для растений и животных хорошо изучено (Виноградов, 1952; Ковальский, 1952; Школьник, 1952; Vinogradov, 1953; Беренштейн, 1958; Виноградов, 1960; Пейве, 1961; Андервуд, 1962; Rice, 1963; Веригина, 1964; Каталимов, 1965; Boven, 1966; Polikarpov, 1966; Bernhard, 1968).

Цинк находится в органах и тканях преимущественно в органически связанной форме в виде легко диссоциируемых соединений с белком. Он влияет на ассимиляцию азота, играет специфическую роль в белковом обмене. Цинк активизирует ферменты углеводного и жирового обмена, участвует в синтезе хлорофилла, предохраняя его от распада, повышает активность фотосинтеза, а также стимулирует деятельность витаминов и ферментов, входя в их состав. Из таких ферментов прежде всего следует отметить карбонангидразу, в которой содержится 0,33—0,34% цинка (Ковальский и Гололобов, 1959). Этот фермент обеспечивает удаление из организма углекислого газа. Цинк содержится также в ферменте зимогексасе, он активизирует полипептидазы и карнозиназу, ослабляет ферментативное разрушение инсулина. Цинк оказывает каталитическое действие на окислительно-восстановительные процессы в клетках. При недостатке цинка в растительных организмах наблюдается нарушение работы окислительных тканевых ферментов, обмена углеводов и белков, уменьшение образования хлорофилла, ауксинов, витаминов С, Р и группы В.

Таким образом, входя в состав различных ферментов, гормонов, витаминов, дыхательных пигментов и способствуя образованию сложных органических соединений (хлорофилла, гемоцианина и др.), цинк имеет специфическое биологическое значение и является непременной составной частью организма.

Количественные потребности в цинке растительных и животных организмов трудно оценить, так как определения этого микроэлемента, привязанные к конкретным анатомическим и биохимическим компонентам, довольно редки, а в суммарное количество цинка, определяемого в гидробионте, входит некоторая его часть, адсорбированная на внешних и внутренних поверхностях в силу физико-химических свойств среды и не участвующая в метаболизме.

Цинк интенсивно концентрируется морскими организмами (Noddack I., Noddack W., 1939; Black, Mitchell, 1952; Vinogradov, 1953; Chipman, Rice, Price, 1958; Polikarpov, 1966).

Коэффициенты накопления его (отношение концентрации элемента в 1 г сырого веса гидробионта и 1 мл воды) достигают сотен, тысяч и даже десятков тысяч единиц для стабильного цинка в природных условиях и десятков, сотен — для цинка-65 в экспериментах. Как указывает Г. Г. Поликарпов, «для всех изучавшихся морских гидробионтов коэффициенты накопления цинка-65 гораздо ниже, чем стабильного цинка в тех же организмах. Это можно объяснить краткосрочностью опытов с цинком-65: ни в одном случае не было достигнуто насыщения» *. Значительный коэффициент накопления химического элемента или радионуклида не может, однако, служить показателем биологической потребности в нем гидробионта. Известны объекты, например икра рыб, обладающие значительными величинами коэффициентов накопления ряда радионуклидов. Но оказывается, что подавляющее количество радионуклида локализуется на поверхности и за счет большой адсорбирующей площади, приходящейся на единицу массы объекта, коэффициент накопления может доходить до нескольких сотен единиц (Иванов, 1965 а, б). Очевидно, в этом случае поверхностные явления — адсорбция — определяют количественно величину аккумуляции радионуклида гидробионтом.

Таким образом, проблема концентрирования морскими организмами химических элементов и радионуклидов требует в первую очередь экспериментального разрешения ряда принципиальных вопросов: 1) выяснения физико-химического состояния элементов в морской среде, поскольку оно наряду со свойствами биологических поверхностей определяет первую фазу накопления — адсорбцию; 2) оценки роли непосредственно биологического фактора (усвоения) в общей сумме физических, химических и биологических процессов, определяемых одним понятием — накопление.

В настоящей работе изложены результаты экспериментальных исследований поведения и накопления цинка-65 в лабораторных условиях и во время первой экспедиции э/с «Академик Вернадский» в тропическую область Атлантики весной 1969 г.

МЕТОДИКА

В экспериментах использовали препарат хлористого цинка-65, растворенного в дистиллированной воде. Исходное содержание основного вещества в фабричной фасовке было равно 56 мг/мл. В процессе приготовления экспериментальных растворов 1/500 часть его количества вносили в 1 л морской воды. За счет этого в аквариумах соз-

* Поликарпов Г. Г. Радиоэкология морских организмов. Атомиздат, М., 1964, стр. 102.

давалась концентрация стабильного цинка, в 10—20 раз превышающая содержание минерального растворимого цинка в черноморской воде, взятой в районе Севастопольской бухты. В океанической воде содержание цинка еще меньше, поскольку там не сказывается влияния берегового стока. Таким образом, при добавлении радиационного цинка (с носителем) в экспериментальных растворах, океанической и черноморской воде создавалась примерно одинаковая концентрация цинка; рН вносимого в морскую воду цинка-65 был 1, однако это не изменяло рН морской воды, который составлял 8—8,2. Во всех экспериментах морскую воду перед использованием фильтровали через бумажный фильтр для очистки ее от взвесей.

Активность экспериментальных растворов была 10^{-6} кюри/л. Радиоактивность проб воды, организмов, образцов сорбентов, целлофана и фильтров измерялась на одноканальном дифференциальном анализаторе ААДО с датчиком УСД (кристалл NaJ (TL) 40×40 мм). Точность счета 5%.

ЭКСТРАКЦИЯ ЦИНКА-65 ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

Изменение физико-химического состояния цинка-65 при внесении его в морскую воду определялось с помощью экстракции. Для этого использовалась реакция цинка с дитизоном, растворенным в

Таблица 7
Радиоактивность различных форм цинка-65, экстрагированных из морской воды, и.мп./мин

Форма цинка	Через 1 сутки	Через 8 суток
Растворенный минеральный	640	647
Сумма растворенного (минеральный + органический)	639	630
Валовый	646	641

четырёххлористом углероде, при рН 5,5 (Сендел, 1964). Образованный комплекс цинка с дитизоном экстрагировался в слой четырёххлористого углерода. Чтобы выяснить, в каких формах будет находиться цинк-65, внесенный в морскую воду в виде раствора его хлористой соли, и как будут изменяться эти формы, проводилось определение его валового содержания

и, а также отдельных форм по разработанной нами методике для определения форм стабильного цинка.

Валовое содержание цинка-65 определялось из натуральной (нефильтрованной) подкисленной пробы морской воды автоклавированием ее при температуре 132°C и давлении 2 атм в течение 4 час, как рекомендуют Армстронг (Armstrong, 1957) для железа и В. В. Мокиевская (1965) для марганца.

Растворенный минеральный цинк определялся непосредственно из нефильтрованной морской воды. При этом учитывалось то обстоятельство, что комплексные соединения с дитизоном образуются лишь в случае, если цинк находится в ионном состоянии. Сумма растворенного минерального и органического цинка определялась из фильтро-

ванной морской воды путем подкисления ее и автоклавирования, как и при определении валового цинка, органический цинк — по разности. Через сутки и через 8 суток определяли состояние цинка-65, внесенного в морскую воду.

Полученные результаты свидетельствуют о том, что количество растворенного минерального цинка (сумма растворенного минерального, органического и валового) было одинаковым как через сутки, так и через 8 суток (табл. 7). Опыты показали также, что цинк-65, внесенный в морскую воду, не изменяет своего физико-химического состояния в течение 8 суток и находится в ионной форме.

ДИАЛИЗ ЦИНКА-65 ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ

В радиохимии диализ является прямым методом определения коллоидных состояний вещества (Старик, 1969). Этот метод основан на том, что коллоидные частицы не способны диффундировать через полупроницаемые мембраны.

В наших экспериментах применялся диализатор, изготовленный из органического стекла. Три камеры диализатора разделялись перегородками из целлофана. Во внутреннюю помещали раствор цинка-65 в морской воде. Внешние камеры заполняли дистиллированной водой так, чтобы уровень жидкости во всех трех камерах был одинаковым. Обычно диализировали 50 или 100 мл черноморской либо океанической воды в 280—300 или 600 мл дистиллированной воды. Через определенные интервалы времени после начала диализа из каждой камеры отбирали пробы растворов. После окончания эксперимента растворы сливали. Целлофан, через который осуществлялся диализ, вырезали из камер, однократно споласкивали в чистой морской воде, разбавленной дистиллированной водой в кратности 50 : 280 или 100 : 600, подсушивали и радиометрировали, придерживаясь при этом тех же геометрических условий счета, что и при радиометрии проб воды. Таким образом здесь учитывали потери радиоактивного цинка за счет адсорбций на целлофане и стенках диализатора. Эти потери никогда не превышали 5%.

Результаты эксперимента (рис. 17) свидетельствуют о том, что основное количество цинка-65, внесенного в морскую среду, довольно быстро диффундирует в дистиллированную воду. Через 2 суток концентрация цинка-65 во всех трех камерах

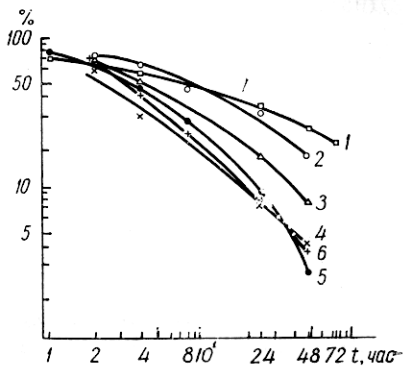


Рис. 17. Диализ цинка-65 после выдерживания его в морской среде в течение различного времени:

1 — черноморская, 14 суток; 2 — океаническая, 10 суток; 3 — океаническая, 5 суток; 4 — океаническая, 2 суток; 5 — черноморская, 15 мин; 6 — океаническая, 15 мин.

диализатора была примерно одинаковой. Исключение составляли эксперименты с черноморской водой, когда цинк-65 выдерживали в ней в течение 14 суток. Равновесие в этом случае было достигнуто на 3-и сутки. Обнаружена четкая зависимость диализуемости радиоактивного цинка от возраста раствора. Очевидно, цинк-65, попадая в морскую воду в ионной форме, сохраняет ее довольно длительное время. Однако некоторая часть его вступает во взаимодействие с компонентами морской среды, образуя комплексы, размер которых больше пор целлофана — 1 мкм (Старик, 1969).

Результаты наших экспериментов согласуются с фактическими данными Рона с сотрудниками (Рона и др., 1962), которые установили, что из морской воды можно отдиализировать 99,8% введенного туда иона цинка-65. К сожалению, они не приводят данных о времени пребывания радиоактивного цинка в морской среде. Оставшиеся в диализаторе 0,2% активности, по-видимому, можно отнести за счет цинка-65, связанного со взвесями или коллоидами. Рона с сотрудниками диализировали радиоактивный цинк из морской среды дистиллированной водой. Диализ проводился до отрицательной реакции на хлориды, т. е. практически до полного обессоливания воды. Диализ в дистиллированную воду, очевидно, методически не безупречен, поскольку при нарушении солевого равновесия и равновесия форм одного и того же элемента происходит распад, диссоциация непрочных соединений радионуклида (если таковые существуют). В итоге в диализируемой жидкости остаются «меченые комплексы» или коллоиды, не разрушающиеся даже при смещении физико-химических равновесий среды. Вполне возможно, что эти формы элемента практически не доступны гидробионтам для усвоения.

В наших экспериментах соленость диализируемого в течение опыта раствора уменьшалась примерно в пять раз, что, возможно, также сказывалось на физико-химическом состоянии цинка-65, внесенного в морскую воду. Однако эта систематическая ошибка не влияет, по нашему мнению, на вывод об изменении подвижности цинка-65 в зависимости от времени выдерживания его в морской среде.

УЛЬТРАФИЛЬТРАЦИЯ РАСТВОРОВ ЦИНКА-65 В МОРСКОЙ ВОДЕ

Метод ультрафильтрации, как и метод диализа, позволяет установить наличие в растворе частиц выше определенного размера (Старик, 1969). В качестве ультрафильтров нами использовались мембранные фильтры № 2 с диаметром пор 0,5 мк. Изучение состояния цинка-65 в морской воде методом ультрафильтрации проводилось только в двух экспериментах, поэтому полученные результаты не следует считать окончательными. Фильтровальная установка была изготовлена из фторопласта, адсорбционные свойства которого нами изучались специально. Среднее время контакта экспериментального раствора со стенками прибора выше фильтра составляло 2 —

5 мин. Потери радиоактивного цинка за время фильтрации в одном эксперименте составляли 2%, в другом — 4%. Возможно, эти потери следует отнести за счет адсорбции. В определенный момент времени фильтровали три пробы по 10 мл раствора радиоактивного цинка. После фильтрации стенки прибора ниже фильтра тщательно обмывали определенным объемом азотной кислоты, которая в процессе смыва объединялась с фильтратом.

Для определения количества цинка-65, адсорбирующегося на фильтре, фильтрат (до добавления туда кислоты) повторно фильтровали через новый фильтр. Результаты повторного фильтрования отнимали от результатов предыдущего. По полученному результату судили о количестве цинка-65, связанного со взвешенной фракцией. В первом опыте это количество составляло: через 15 мин после внесения цинка-65 в морскую воду 0%, через сутки — 1,5; 2 суток — 1; 3 суток — 5 и через 5 суток — 5%. Результаты второго опыта были следующие: через 15 мин — 0%, 2 час — 0, 4 час — 1,6, через сутки — 1,8, 2 суток — 3, 6, 3 суток — 3, 4, 5 суток — 3, 5, 6 суток — 5, 0, 8 суток — 4,8 и через 10 суток — 4,8%. Следовательно, цинк-65 в незначительном количестве может связываться со взвешенными в морской воде частицами.

АДСОРБЦИЯ ЦИНКА-65 ИЗ МОРСКОЙ ВОДЫ НА СТЕКЛЕ И ФТОРОПЛАСТЕ

Исследование адсорбции на различных поверхностях с определенными свойствами дает дополнительные данные, позволяющие судить о характере адсорбции как функции состояния радионуклида в растворе (Старик, 1969). Нами изучалась адсорбция цинка-65 на стекле и фторопласте. Стекло является слабым катионообменником, на его поверхности адсорбируются преимущественно ионы и слабогидролизированные заряженные формы химических элементов, фторопласт — неионообменный адсорбент, не содержащий на своей поверхности функциональных ионообменных групп. На нем лучше адсорбируются нейтральные продукты гидролиза и коллоиды.

Некоторые радионуклиды, вносимые в морскую воду из стандартных фабричных фасовок, изменяют свое физико-химическое состояние в течение довольно длительного времени (Зесенко и др., 1968; Иванов, Любимов, 1970). Поэтому представляло большой интерес проверить, изменяет ли со временем цинк-65, внесенный в морскую воду в ионной форме, свои адсорбционные свойства.

Образцы фторопласта (размером 20×20 мм, толщиной 0,1 мм) предварительно обрабатывали ацетоном и горячей азотной кислотой. После многократного промывания дистиллированной водой образцы подсушивали и хранили в боксах. Стекла (покровные стекла для микроскопии) обрабатывали хромовой смесью, а затем, как и образцы фторопласта, многократно промывали дистиллированной водой и хранили в высушенном состоянии.

Методика экспериментов по адсорбции заключалась в следующем. По 5 образцов фторопласта или стекла, закрепленных в специальных фторопластовых кассетах, погружали на 10 мин в экспериментальный раствор через различные промежутки времени после внесения туда цинка-65. После 10-минутной экспозиции образцы извлекали

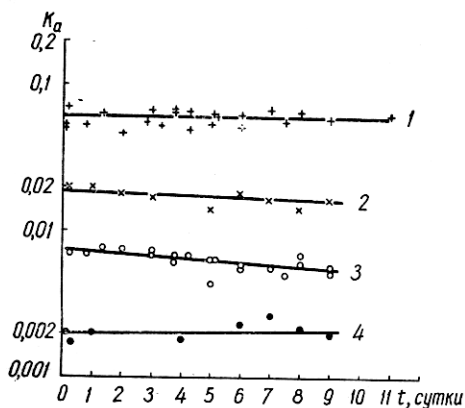


Рис. 18. Изменение адсорбционных свойств цинка-65 во времени (результаты экспериментов на борту э/с «Академик Вернадский»): 1 — адсорбция на стекле из черноморской воды; 2 — из океанической воды; 3 — адсорбция на фторопласте из черноморской воды; 4 — из океанической воды.

ропласта или стекла, A' — активность 1 мл экспериментального раствора. Эксперименты ставились в стеклянных химических стаканах. Обычный объем такого раствора составлял 0,5 л (рис. 18, 19).

Адсорбция цинка-65 во времени как из черноморской, так и из океанической воды не изменяется. Это свидетельствует о том, что цинк-65, внесенный в морскую воду, практически не изменяет своего физико-химического состояния в течение 10 суток. Коэффициенты адсорбции цинка-65 на стекле почти на порядок выше таковых на фторопласте. Наиболее вероятное состояние цинка-65, вносимого в морскую воду в наших экспериментах, — ионное. Стекло адсорбирует преимущественно ионные формы, следовательно можно предполагать, что цинк-65 сохраняется в морской воде в ионной форме. Из сравнения опытных данных по адсорбции цинка-65 из воды раз-

из аквариумов, однократно споласкивали в чистой морской воде, подсушивали в сушильном шкафу или под инфракрасной лампой, а затем определяли их радиоактивность. Во время экспозиции образцов в растворах цинка-65 отбирали в алюминиевые подложки пробы воды (по три на каждую временную точку) по 1 мл, которые затем также высушивали и просчитывали.

Величина адсорбции выражалась отношением: $K_a = \frac{A}{A'}$, где K_a — коэффициент адсорбции, A — активность 1 см² образца фто-

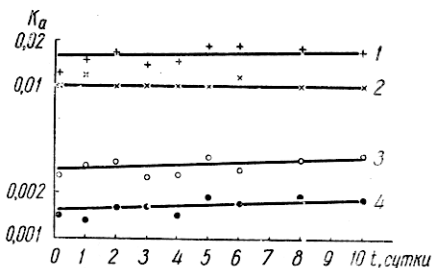


Рис. 19. Изменения адсорбционных свойств цинка-65 во времени (результаты лабораторных исследований): 1 — адсорбция на стекле из черноморской воды; 2 — из океанической воды; 3 — адсорбция на фторопласте из черноморской воды; 4 — из океанической воды.

личной солености (рис. 18, 19) следует, что коэффициент адсорбции как на стекле, так и на фторопласте выше в опытах с черноморской водой. Этот факт может быть объяснен более высокой минерализацией океанической воды, наличием в ней высокой концентрации элемента основного солевого состава, препятствующей адсорбции радиоактивного цинка (Алекин, 1966).

Эксперименты по адсорбции из воды различной солености в течение длительного времени контакта сорбентов с экспериментальными

Таблица 8

Адсорбция цинка-65 из черноморской воды

Время предвари- тельного насыще- ния, возраст раствора	«Насыщенные» адсорбенты		«Ненасыщенные» адсорбенты	
	Коэффициент адсорбции			
	на стекле	на фторопласте	на стекле	на фторопласте
1 час	0,030	0,0050	0,065	0,0054
4 час	0,030	0,0046	0,065	0,0054
1 сутки	0 027	0,0040	0,051	0,0050
3 суток	0,024	0,0025	0,051	0,0058

растворами дали аналогичные результаты. Через 8 суток коэффициент адсорбции цинка-65 на стекле из черноморской воды был равен 0,2, из океанической воды — 0,1, на фторопласте — соответственно 0,1 и 0,05. Обращают на себя внимание и довольно низкие коэффициенты адсорбции цинка-65 на стекле и фторопласте.

Были поставлены специальные эксперименты по изучению влияния предварительного выдерживания адсорбентов в морской воде на адсорбцию на них цинка-65. Готовили обычный общий для двух повторностей опыта раствор цинка-65 в морской воде, который разливали в четыре химических стакана. В первых двух изучали адсорбцию как обычно (по 5 образцов стекол и фторопласта на каждую временную точку, экспозиция — 10 мин). В третий и четвертый сосуды помещали на 10 мин образцы стекла и фторопласта, предварительно выдержанные в чистой морской воде, фильтрованной через мембранный фильтр № 2 для стерилизации. Время насыщения образцов адсорбентов соответствовало возрасту раствора цинка-65, т. е. 4 час, 1 и 3 суткам (табл. 8).

Данные табл. 8 свидетельствуют прежде всего о том, что предварительное выдерживание стекла и фторопласта в морской воде снижает адсорбцию на них цинка-65 примерно в два раза. На ионообменном адсорбенте — стекле снижение это наблюдается уже через 1 час, тогда как на нейтральной поверхности фторопласта аналогичный эффект достигается лишь через 3 суток. Возможно, скорость насыщения поверхности стекла и фторопласта может быть объяснена неодинаковой подвижностью в морской воде ионов, адсорбирующихся на стекле и нейтральных гидролизных ассоциаций цинка, преимущественно адсорбирующихся на нейтральном адсорбенте —

фторопласте. К сожалению, пока не представляется возможным оценить влияние солевых компонентов морской воды, с которыми цинк-65, внесенный в морскую воду в ионной форме, постепенно вступает во взаимодействие.

В аквариумы, после окончания экспериментов по изучению адсорбционных свойств цинка-65 в морской воде, вносили черноморскую водоросль *Ulva rigida* из расчета 10 г водоросли на 1 л экспериментального раствора. Через 1, 2, 8 час, 2, 4 и 10 суток после внесения

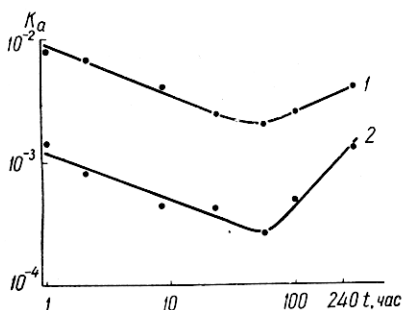


Рис. 20. Изменение коэффициента адсорбции цинка-65 во времени в присутствии водоросли *Ulva rigida*:

1 — на стекле; 2 — на фторопласте.

водоросли коэффициент адсорбции цинка-65 на стекле снизился с 0,069 до 0,018, а на фторопласте — с 0,013 до 0,0027 (усредненные результаты трех экспериментов). Однако постепенно абсолютные величины коэффициентов адсорбции возрастают и на фторопласте почти достигают первоначального уровня. Можно предположить, что *Ulva rigida* интенсивнее накапливает легко адсорбирующиеся формы цинка-65, а в пробы воды, отбираемые в момент изучения адсорбции, входят все формы цинка-65, в том числе и адсорбировавшиеся на взвешях. За счет этого и происходит снижение величины коэффициентов адсорбции радиоактивного цинка на стекле и фторопласте в первые 2 суток опытов. Соотношение форм в последующие сутки стремится к первоначальному, в результате чего коэффициенты адсорбции вновь возрастают. Возможно, в адсорбционном поведении цинка-65 большое значение играют продукты метаболизма водоросли, выделяемые во внешнюю среду, что, несомненно, нуждается в дальнейшем изучении.

НАКОПЛЕНИЕ ЦИНКА-65 ДЕТРИТОМ

Одним из важных компонентов морской среды является детрит, количество которого часто превышает биомассу живых организмов (Parsons, 1963). Растворенное в воде органическое вещество, входящее в состав детрита, может связывать радионуклиды, в том числе и цинк-65 (Парчевский, Ерохин, Хайлов, 1970). Поэтому для понимания поведения радиоцинка в морской воде интересно было бы эк-

периментально проверить возможность накопления цинка-65 детритом. Детрит, любезно предоставленный нам К. М. Хайловым, был получен из разлагавшейся в течение восьми месяцев черноморской водоросли *Cystoseira barbata* путем щелочной экстракции и последующего осаждения соляной кислотой гумифицированной фракции, состоящей из молекул с молекулярным весом 50 000 и выше. Эксперименты ставили в химических стаканах. В стаканы помещали по 10 мл морской воды, предварительно отфильтрованной через мембранный фильтр № 2, в которую вносили цинк-65 из расчета $3 \cdot 10^{-5}$ кюри/л. В одни стаканы добавляли по 10 мл детрита, в другие — по 10 мл морской воды. Пробы тщательно перемешивали и отбирали по 1 мл раствора через 0,5; 1; 3; 6 и 24 час для определения радиоактивности. Количество цинка-65, связанное с детритом, определяли по разности между пробами —

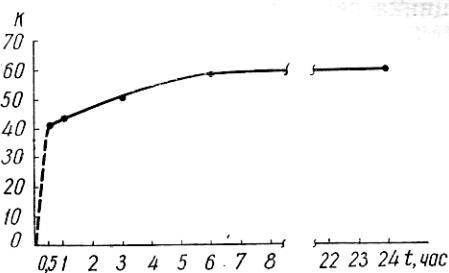


Рис. 21. Накопление цинка-65 детритом во времени.

детрит + морская вода и морская вода. Сырой вес детрита, необходимый для подсчета коэффициентов накопления, определяли, фильтруя определенное количество детрита через мембранный фильтр № 2. Вес детрита вычисляли по разности весов мембранного фильтра № 2 с детритом и предварительно смоченного и отжатого от воды того же фильтра (рис. 21).

Цинк-65 активно накапливается детритом. Уже через 6 час устанавливается равновесие в распределении цинка-65 между детритом и водой. Максимальная величина коэффициента накопления радиационного цинка детритом, зафиксированная в наших экспериментах, составляла 60.

НАКОПЛЕНИЕ ЦИНКА-65 ЧЕРНОМОРСКОЙ ВОДОРΟΣЛЮ *ULVA RIGIDA* ИЗ ВОДЫ РАЗЛИЧНОЙ СОЛΕНОСТИ

Эксперименты проводились на борту э/с «Академик Вернадский». Собрannую непосредственно перед экспедицией водоросль *Ulva rigida* содержали в протоке черноморской воды (до входа в Босфор). Затем водоросли постепенно в течение 8 суток адаптировали в средиземноморской воде. Одновременно ставили три серии экспериментов: 1) накопление цинка-65 из черноморской воды; 2) накопление цинка-65 из воды океанической солености водорослью, содержащейся до эксперимента в черноморской воде; 3) накопление цинка-65 из океанической воды водорослью, адаптированной к повышенной солености. В опытах брали по три пробы воды и три пробы водорослей на каждую временную точку (рис. 22).

Из рис. 22 видно, что результаты опытов с адаптированной к повышенной солености водорослью и помещенной в океаническую воду из черноморской весьма близки. Накопление цинка-65 водорослью *Ulva rigida* происходит довольно интенсивно. Уже через 3 час коэффициенты накопления в черноморской воде равны 85—90, в океанической — 45—50. Через 4 суток величины коэффициентов накопления выравниваются и достигают 100—110, через 7 суток — 180—190. Отмечается явное различие в коэффициентах накопления радиационного цинка из черноморской и океанической воды в первые сутки после

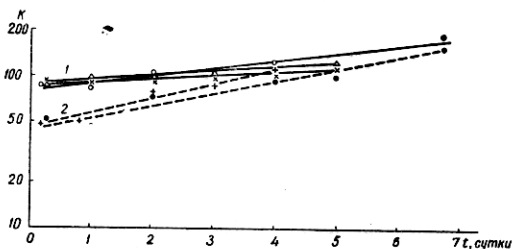


Рис. 22. Накопление цинка-65 черноморской водорослью *Ulva rigida* из черноморской (1) и океанической (2) воды.

Условные обозначения — данные разных опытов.

начала эксперимента. Этот факт может быть объяснен, по нашему мнению, отличиями в первую фазу аккумуляции — адсорбции. Затем фактор биологической аккумуляции нивелирует это различие, т. е. *Ulva rigida* накапливает одинаковое количество цинка-65 как из черноморской, так и из океанической воды. Цинк-65 — биогенный элемент, и накопление его, очевидно, происходит иначе, чем, например, стронция. В экспериментах по накоплению стронция-89 черноморской цистозирой показано, что величины коэффициентов накопления в воде повышенной солености меньше (Поликарпов, Кулебакина, 1970). Предел накопления радиостронция цистозирой из воды Эгейского моря достигается через 8 и 16 час в экспериментах с черноморской водой. Различие между коэффициентами накопления (на плато) в воде этих морей, отличающихся по солености почти в два раза (2,1), составляло 2,27.

Интересны отличия в кинетике накопления стронция-89 черноморской цистозирой из черноморской воды и воды океанической солености и цинка-65 в наших опытах. В экспериментах с цистозирой минимальные отличия между величинами коэффициентов накопления из воды различной солености наблюдаются в начале эксперимента и сохраняются до окончания опыта. В экспериментах с *Ulva lactuca* через 3—5 суток аккумуляции коэффициенты накопления уже фактически равны. Физико-химические закономерности, контролирующие адсорбцию радионуклидов на поверхности водорослей в процессе аккумуляции стронция и цинка, играют, по всей вероятности, различную роль. Величина коэффициента накопления биоген-

ного элемента цинка зависит, по-видимому, от физиологической активности. Для стронция определяющим фактором является соленость.

Большое значение процессам обменной адсорбции в накоплении цинка-65 придает Гуткнехт (Gutknecht, 1961), который на *Ulva lactuca* показал, что свежееубитые водоросли аккумулируют цинк-65 интенсивнее, чем живая водоросль.

Анализ рис. 22 позволяет высказать некоторые предположения о сравнительной скорости процессов адсорбции радиоцинка и его биологического усвоения. Судя по тому, что отличия в величинах коэффициентов накопления цинка-65 из воды различной солености выравниваются только через 3—5 суток после эксперимента, количество цинка-65, адсорбированного на поверхности талломов водоросли и накопленного за счет метаболизма, в это время становится соизмеримым. Следовательно, можно представить, что процесс аккумуляции радиоцинка протекает в два этапа: адсорбция → усвоение. Скорость адсорбции радиоцинка на поверхности водоросли, которая в конечном счете все же определяет величину коэффициента накопления цинка-65, преобладает над скоростью биологического усвоения, но за счет внутриклеточного усвоения.

НАКОПЛЕНИЕ ЦИНКА-65 ИКРОЙ РЫБ

Вопрос о проницаемости оболочки яиц рыб для солей и других веществ рассматривался ранее (Зотин, 1961) и интересен не только с точки зрения физиологии рыб. Как модельный объект (естественный микродиализатор) оболочка икринок рыб использовалась в экспериментах по проницаемости *in vitro* и непосредственно на зародыше. Оказалось, что соли, моносахара и аминокислоты легко проникают через оболочку яиц рыб, в то время как белки, полисахариды и другие коллоиды через нее не проходят. Таким образом, по проницаемости можно судить и о степени дисперсности (величине молекул) веществ, растворенных в воде.

Икра морских рыб способна концентрировать из окружающей среды радиоактивные вещества. Характер и коэффициенты накопления могут быть различны. Например, практически весь аккумулированный икринками иттрий-90, 91, церий-144, рутений-106, вольфрам-185 локализируются в оболочке и эмбрионом практически не усваиваются (Иванов, 1965а, б, 1969). Весьма вероятно, что процессы жизнедеятельности играют в накоплении этих радионуклидов незначительную роль. Цезий-137, стронций-89, 90 проникают через оболочку и обнаруживаются в тканях зародышей. Накапливаясь, локализуясь в тканях эмбрионов, радиофосфор, углерод, кобальт. Оболочка развивающейся икры морских рыб задерживает значительное количество всех радионуклидов, аккумулируемых из внешней среды, и играет, таким образом, значительную роль в накоплении радиоактивных веществ.

Предполагается, что накопление икринками радионуклидов биогенных элементов в значительной мере зависит от физиологической

потребности в них. Показано, что в икринках форели основное количество аккумулированного фосфора-32, углерода-14 и кальция-45 концентрируется в желточной массе, откуда они впоследствии могут использоваться эмбрионом (Шеханова, 1967).

Оплодотворенные и неоплодотворенные яйца морского ежа по-разному аккумулируют цинк-165 (Ozretić, Krajnović, 1968). На-

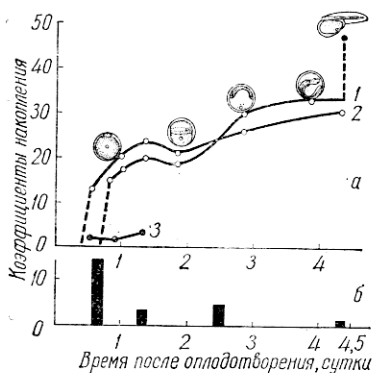


Рис. 23. Накопление цинка-65 икрой черноморской камбалы-калкана:

а — изменение коэффициентов накопления во времени, 1, 2 — у развивающейся икры, 3 — у неоплодотворенной икры; б — интенсивность накопления цинка-65 икрой на различных стадиях развития.

ний во время эмбриогенеза. Проницаемость мембран и ионный обмен в зрелых неоплодотворенных яйцах морского ежа очень низки, и отмеченное накопление ими цинка-65 можно объяснить скорее как пассивный процесс, скорость которого очень небольшая.

Высокая скорость накопления радиоактивного цинка яйцами после оплодотворения объясняется изменением их поверхности. Яйца ежа, помещенные в радиоактивный раствор за несколько часов до оплодотворения, за 30 мин, 3 час и 8 час после оплодотворения очень быстро накапливают радиоцинк, причем примерно одинаковое количество. Предполагается, что значительная часть отмеченной в яйцах радиоактивности обусловлена главным образом адсорбцией или включением цинка-65 в оболочку развивающегося яйца. Действительно, при гаструляции зародыш вместе с оболочкой теряет около 20% радиоактивности.

В наших экспериментах (рис. 23) изучалось накопление цинка-65 икрой черноморской камбалы-калкана *Scophthalmus maeoticus maeoticus* (Р а I I а s). Развивающиеся икринки помещали в раствор цинка-65 через 8 и 20 час после оплодотворения на весь дальнейший период развития и на 1 час в различные стадии эмбриогенеза. Были поставлены также опыты с неоплодотворенной икрой. Пробы воды и икринок отбирали и готовили для определения радиоактивности по описанной ранее методике (Иванов, 1965а, б).

Характер аккумуляции радиоцинка развивающейся икрой, полученной в результате двух различных скрещиваний, в общем сходен. Конечные величины коэффициентов накопления икринками цинка-65 равны: для первого скрещивания через 104 час после оплодотворения и 96 час пребывания в растворе радиоцинка — $29,5 \pm 9,4$; для второго — соответственно через 92 и 72 час — $33 \pm 6,4$. Предличинки, выклюнувшиеся в экспериментальных растворах, имели коэффициент накопления больший ($45,9 \pm 8,8$), чем икринки, что свидетельствует о том, что большое количество аккумулярованного развивающейся икрой цинка-65 локализуется в эмбрионе. В момент выклева предличинка освобождается от оболочки, радиоактивность которой, очевидно, значительно меньше, чем тканей эмбриона. За счет этого величина коэффициента накопления цинка-65 предличинкой оказывается большей примерно на 25%, чем целой икринкой.

Кривая 3 на рис. 23, а характеризует накопление радиоцинка неоплодотворенной икрой. Коэффициент накопления цинка-65 неоплодотворенной икрой камбалы-калкана через 24 час пребывания ее в радиоактивном растворе равен $2,5 \pm 0,7$. При дальнейшей инкубации неоплодотворенной икры начиналась ее массовая гибель, поэтому эксперименты были прекращены.

На рис. 23, б приведены результаты экспериментов по изучению интенсивности накопления цинка-65 икринками на различных стадиях развития. Через 14, 36, 60 и 102 час после оплодотворения икру помещали на 1 час в экспериментальный раствор. Получены соответственно следующие величины коэффициентов накопления: $14,1 \pm 1,1$; $2,7 \pm 1,3$; $4,9 \pm 1,3$; $1,2 \pm 0,4$. Следовательно, на первых этапах развития икра наиболее активно аккумулирует радиоцинк. Затем интенсивность накопления резко снижается, что влечет за собой некоторое снижение величин коэффициентов накопления и изгиб вниз кривых, описывающих интегральное накопление цинка-65 икринками через 40—44 час после оплодотворения. Снижение коэффициентов накопления в это время происходит, возможно, за счет выведения некоторого количества цинка-65 икринками. Наиболее вероятно, что это — часть активно усвоенного цинка, участвующего в метаболизме развивающегося эмбриона.

В экспериментах с икрой лосося *Oncorhynchus kisutch* было показано, что накопление и распределение цинка-65 зависит от pH среды. Отмечается довольно быстрое достижение равновесия — через 30 мин. В хорионе и перивителлиновой жидкости аккумулируется в 6—12 раз больше радиоактивного цинка, чем в целом яйце, желтке и эмбрионе. При pH 2 накопление было минимальным, при pH 4—7 — максимальным. Щелочная среда при pH 8—10 также подавляла аккумуляцию цинка-65 развивающейся икрой. Ингибиторы метаболизма, в том числе 2,4-динитрофенол, который подавляет транспорт ионов и электронов, не влияют на накопление цинка-65. Йодацетат снижает связывание цинка-65 хорионом, возможно, за счет блокады SH-групп, вследствие чего повышается диффузия

цинка-65 в перивителлиновую жидкость. Этот ингибитор не влияет на поступление радиоактивного цинка в желток и ткани эмбриона (Wedemeyer, 1968).

Распределение накопленного икринками лосося цинка-65 происходило следующим образом. Около 70% его концентрировалось в хорионе, около 26% — в перивителлиновой жидкости, 2% — в желтке и только около 1% было обнаружено в эмбрионе (Wedemeyer, 1968). Автор цитируемой работы считает, что накопление цинка-65 оплодотворенной икрой *Oncorchynchus kisutch* происходит за счет физико-химической адсорбции на хорионе и пассивной диффузии иона цинка в желток и ткани эмбриона.

Особенности развивающейся икры рыб позволяют довольно точно определить количество радиоактивности, адсорбирующейся на поверхности икры. Накопление цинка-65 икринками рыб происходит в результате концентрирования его на оболочке и активного усвоения развивающимся эмбрионом. Если предположить, что в наших экспериментах все количество цинка-65 накапливается неоплодотворенной икрой в силу физико-химических закономерностей среды и оболочки объекта, то, вероятно, такое же количество в силу тех же закономерностей будет адсорбироваться и на нормально развивающейся икре. По нашим данным, представляется возможным, таким образом, считать, что около 80—90% всего количества накопленного радиоактивного цинка аккумулируется икринками для обеспечения эмбрионального развития. В это количество входит не только радиоцинк, усвоенный эмбрионом, но и поступивший в икринку в результате диффузии или активного транспорта, но локализовавшийся в желтке, перивителлиновой жидкости и пр.

Кратковременные эксперименты с икрой *Oncorchynchus kisutch* вероятнее всего характеризуют закономерности физико-химических процессов, способствующих аккумуляции радиоцинка икринками, тогда как нами на икре черноморской камбалы-калкана показано, что в течение эмбриогенеза могут наблюдаться весьма сложные изменения кинетики накопления цинка-65.

На основании полученных данных и результатов экспериментов с яйцами морского ежа и икринками *Oncorchynchus kisutch* представляется возможным сформулировать ряд закономерностей накопления радиоактивных веществ развивающейся икрой.

1. Концентрирование радионуклидов происходит как за счет активного усвоения, так и за счет адсорбции радионуклида на поверхность и икринок. Адсорбция играет значительную роль, а в некоторых случаях даже преобладающую.

2. Проницаемость икринок в период оплодотворения возрастает. За счет этого количество радионуклида, поступившего внутрь икринок, увеличивается.

3. Скорость физико-химических процессов адсорбции и диффузии, вероятно, выше, чем скорость биологического усвоения.

НАКОПЛЕНИЕ ЦИНКА-65 ЗООПЛАНКТОННЫМИ ОРГАНИЗМАМИ

Эксперименты проводились на борту э/с «Академик Вернадский». Отлов живого материала производился гипонейстонной сетью во время дрейфа судна и большой сетью Джеди (океаническая модель). В первом случае облавливался только поверхностный слой воды (10—30 см), зоопланктонной сетью облавливались горизонты 0—10, 0—50, 0—75, 0—100, 0—200, 0—500 м. Отловленную массу планктона разбавляли в кристаллизаторе свежей морской водой, нужные виды отбирали и переносили в экспериментальные аквариумы (химические стаканы, кристаллизаторы, вегетационные сосуды). Длительность каждого эксперимента ограничивалась выживаемостью подопытных организмов. Через соответствующие интервалы времени животных извлекали из аквариумов, однократно споласкивали в чистой морской воде, взвешивали и радиометрировали.

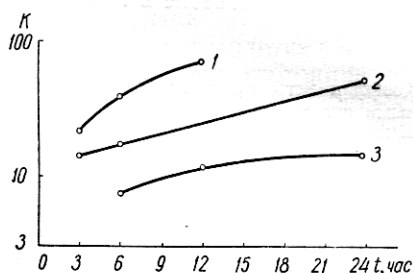


Рис. 24. Накопление цинка-65 представителями зоопланктона:
1 — Amphipoda; 2 — larvae Decapoda;
3 — Siphonophora.

Кинетику накопления цинка-65 представителями Amphipoda, Pteropoda, Siphonophora, Decapoda (larvae, magalopa) иллюстрирует рис. 24. Увеличение коэффициентов накопления цинка-65 планктонными организмами следует в своей динамике по кривым насыщения. Минимальной интенсивностью накопления обладают Siphonophora, максимальной — Amphipoda, что может быть объяснено возможными различиями в интенсивности обмена этих организмов, величиной адсорбирующей поверхности, приходящейся на единицу веса организмов, их обводненностью. Коэффициент накопления larvae Decapoda через 24 часа пребывания их в растворе цинка-65 составлял 50,4, тогда как magalopa Decapoda — 33,5. Следовательно, как представители отдельных групп организмов, так и стадии постэмбрионального развития одного и того же вида могут служить показателями интенсивности аккумуляции радиоцинка (табл. 9). В общем коэффициенты накопления радиоактивного цинка в наших экспериментах довольно высоки, что соответствует данным других исследователей, которые изучали накопление радиоцинка в лабораторных и естественных условиях.

Подробные исследования по накоплению и метаболизму цинка-65 были проведены на эуфаузидах Фавлером, Смоллом, Дином (Fowler, Small, Dean, 1967; Small, 1969). Опыты были выполнены при 5, 10 и 15° С. В 150 мл фильтрованной морской воды добавляли хлористую соль цинка-65 с носителем, в результате чего концентрация цинка в экспериментальных аквариумах была в 2—5 раз выше, чем в морской воде. Приблизительно через каждые 24 часа каждую

эуфаузиду вынимали из сосудов и помещали в кювету из гидрофобного пластика, содержащую 1 мл чистой фильтрованной воды, определяли радиоактивность живой эуфаузиды и помещали ее вновь в экспериментальный раствор. Во время опытов животных не кормили. Аналогичные исследования проводили с убитыми формалином эуфаузидами. Равновесие в накоплении цинка-65 не было достигнуто ни

Таблица 9

Коэффициенты накопления Zn^{65} зоопланктонными организмами

Организмы	Время содержания в растворе	Коэффициент накопления
Amphipoda	12 час	73,0
Pteropoda	12 час	26,6
Euphasiaseae (гипонейстонные)	2 суток	81,1
Siphonophora	1 сутки	15,4
Decapoda		
larvae	1 сутки	50,4
megalopa	4 суток	118,6

в одном из экспериментов. Авторы этой работы предполагают, что аккумуляция и выведение цинка-65 эуфаузидами регулируется не метаболическим путем. Накопление и выведение радиоактивного цинка одинаковыми по размеру живыми и убитыми формалином животными во всех вариантах опытов с изменением температуры и концентрации значительно не отличалось. Значительное количество цинка-65 связыва-

лось в экзоскелете. Авторадиографически показано, что цинк-65 в мышцах находился между мышечными волокнами, а не внутри миофибрилл. Установлено, что радиоактивность на единицу веса изменяется обратно пропорционально весу, что возможно только при локализации накопленного радионуклида на поверхности объекта.

Интересно отметить, что подобная зависимость была отмечена на икре рыб для радионуклидов, накапливающихся на оболочке (Иванов, 1965а, б).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время трудно сформулировать выводы о поведении цинка-65 в морской воде и накоплении его гидробионтами. Поэтому мы ограничимся суммированным изложением наиболее надежных результатов.

Гидролитические свойства иона цинка в общем стабильны; он не окисляется до более высокого состояния, чем двухвалентное (Коттон, Уилкинсон, 1969). При рН морской воды 8,0—8,4 произведение растворимости цинка не достигается и гидроокись цинка не выпадает в осадок. Многие авторы, изучавшие физико-химическое состояние цинка, считают, что значительная его часть находится в морской воде в ионной форме (Rona и др., 1962; Slowey, 1966; Слоуэй, Худ, 1966). Однако Торти и Палуччи (Torti, Parucci, 1969) обнаружили, что в воде Лигурийского моря только $1/10$ общего его содержания находится в виде ионов.

Полагают, что цинк существует в морской воде в виде Zn^{++} , $ZnOH^+$, $ZnCl^+$ (Krauskopf, 1956; Branica, 1965, 1967; Macchi, 1965; Barič, 1967).

Как показали наши эксперименты по изучению форм и физико-химического состояния цинка-65 методами экстракции, диализа, ультрафильтрации, адсорбции на стекле и фторопласте, цинк-65, внесенный в морскую воду, не меняет своего физико-химического состояния по крайней мере в течение 8—10 суток и находится в ионной форме. Это говорит о том, что физико-химическое состояние его в морской воде не претерпевает обнаруживаемых адсорбционными методами физико-химических превращений. Однако он может адсорбироваться на взвесах морской воды. Такой процесс обнаруживается методами диализа и ультрафильтрации и протекает в течение некоторого времени. За счет этого соотношение концентраций стабильного и радиоактивного цинка во взвешенной и растворенной фракциях в морской воде может определенное время не совпадать. В дальнейших исследованиях важно будет провести сравнительное изучение влияния этого процесса на соотношение стабильного и радиоактивного цинка в гидробионтах, инкубируемых в экспериментальных растворах цинка-65. Интересно отметить, что скорость образования взвешенной фракции цинка-65 (или связывания его со взвесями) примерно равна скорости аккумуляции радиоцинка детритом, что может служить косвенным свидетельством сходства этих процессов. В процессе аккумуляции радиоактивного цинка большое значение имеют процессы адсорбции. При накоплении цинка-65 живыми организмами в некоторых случаях адсорбционные процессы являются определяющими, т. е. количество цинка, адсорбировавшееся на поверхностях гидробионтов, значительно больше, чем усвоенное за счет метаболизма.

Цинк — биогенный элемент, необходимый для нормального течения биохимических реакций в живых организмах. Возможно, что скорость активного усвоения радиоактивного цинка значительно меньше скорости его адсорбции. Основываясь на результатах непродолжительных экспериментов, некоторые авторы приходят к категорическому выводу о независимости процессов накопления цинка-65 от метаболизма, жизнедеятельности гидробионтов.

В экспериментах на водоросли *Ulva rigida* и икре камбалы-калкана получены результаты, позволяющие, с известной точностью, оценить роль адсорбционных явлений в накоплении цинка-65. В начальной стадии накопления за счет адсорбции аккумулируется подавляющее количество радиоактивного цинка. Соленость морской воды влияет как на накопление водорослью цинка, так и на его адсорбцию на стекле и фторопласте.

Представляется возможным рекомендовать икринки рыб для дальнейших исследований роли метаболизма развивающегося организма в накоплении цинка-65 и других радионуклидов. Однако пока не представляется возможным вычленить часть активно усвоенного эмбрионом цинка-65 из общей суммы его внутри икринки.

Дальнейшая детализация этого процесса позволит оценить роль диффузии, водного обмена, дыхания и т. д. в процессе накопления радиоактивных веществ развивающимися икринками. Тот факт, что только что выклюнувшиеся предличинки имеют коэффициент накопления выше, чем таковой икры, свидетельствует о том, что значительная часть аккумулированного в процессе эмбрионального развития цинка-65 локализована в предличинках. Гидробионты играют значительную роль в распределении и миграции цинка в воде морей и океанов (Рожанская, 1969).

Зоопланктонные организмы довольно быстро аккумулируют радиоактивный цинк до значительных величин коэффициентов накопления. В связи с циркадными и иными миграциями возможен перенос зоопланктоном цинка-65 в разных слоях воды при наличии концентрационного градиента. При кратковременных миграциях, например суточных, адсорбционные процессы, а не метаболизм животных, вероятно, имеет основное значение при переносе радиоактивных веществ. В связи с этим представляются важными физико-химические аспекты данной проблемы — состояние радионуклидов в морской среде и адсорбционные свойства поверхности организмов различных таксономических групп.

ГЛАВА III

УРАВНЕНИЯ ОБМЕНА РАДИОНУКЛИДАМИ МЕЖДУ МОРСКИМИ ОРГАНИЗМАМИ И СРЕДОЙ

ВЫВОД ОСНОВНЫХ УРАВНЕНИЙ

Проблема изучения обмена радиоактивными элементами между морскими организмами и средой является одной из важнейших в морской радиоэкологии (Поликарпов, 1964). Наряду с экспериментальными исследованиями динамики накопления радионуклидов морскими организмами (Баринев, 1965) появились работы (Бачурин, 1968) с математическим описанием указанных процессов.

Сообщество организмов, развивающихся в морской воде, образует с ней дисперсную систему. В связи с этим для математического описания биологических систем сообщество организмов — среда можно применить общие методы математического описания дисперсных систем. В настоящее время эти методы получили наибольшее развитие в задачах физики облаков. Для описания дисперсной системы, в которой частицы дисперсной фазы могут возникать и исчезать в ходе процесса, обмениваться веществом и энергией с окружающей средой, поглощать друг друга и размножаться, весьма эффективным оказался метод, основанный на использовании лагранжевых переменных или «меток» частиц (Беляев, 1964). Рассмотрим далее применение этого метода для описания системы сообщество организмов — среда на примере задачи обмена радиоактивными элементами между морскими организмами и средой.

Будем считать, что в исследуемой области океана существует n популяций организмов различных видов. Внутри популяций организмы можно различать по возрасту τ_i , где i — номер популяции. Введем в рассмотрение функции плотности распределения организмов по возрасту внутри каждой популяции $f_i(\tau, \tau_i)$, которые удовлетворяют условию

$$N_i(\tau) = \int_{\tau-T_i}^{\tau} f_i(\tau, \tau_i) d\tau_i, \quad (1)$$

где N_i — общее число организмов i -й популяции на единицу объема воды, T_i — максимальная продолжительность жизни организма i -й популяции, τ — время.

Функции f_i определяются из уравнений

$$\frac{df_i}{d\tau} = -F_i(f_i, \dots) \quad (2)$$

с начальными условиями

$$f_i(\tau, \tau_i) = \varphi(\tau_i) \text{ при } \tau = \tau_i, \quad (3)$$

где $F_i(f_i, \dots)$ определяет гибель организмов i -й популяции. Этот оператор зависит от параметров среды, к числу которых относятся и функции распределения организмов внутри популяции по возрастам. Выражение для φ_i характеризует появление новых организмов i -й популяции. Для определения вида F_i и φ_i требуется привлечение экспериментальных данных.

Выражение для F_i в случае, когда организмы погибают в результате болезней или ухудшения условий среды, а также в результате их поедания другими организмами, имеет вид

$$F_i = \alpha_i f_i + \sum_{l=1}^n \int_{\tau-T_l}^{\tau} K_{il} f_l(\tau, \tau_l) f_i(\tau, \tau_i) d\tau_l,$$

где α_i характеризует смертность организмов, а K_{il} — поедание организмов i -й популяции организмами l -й популяции. Величины α_i и K_{il} зависят не только от переменных τ и τ_i , но и от физических и химических параметров, характеризующих среду.

Выражение для величины φ_i , зависящей от размножения организмов, может быть представлено в виде

$$\varphi_i = \int_{\tau-T_i}^{\tau} \beta_i f_i(\tau, \tau_i) d\tau_i \text{ при } \tau = \tau_i,$$

где $\beta_i(\tau, \tau_i)$ характеризует размножение организмов i -й популяции.

Рассмотрим случай, когда в морской воде присутствуют некоторый химический элемент и его радиоизотоп (в одном и том же физико-химическом состоянии), концентрации которых обозначим соответственно через Q_0 и x (в расчете на единицу объема воды). Радиоизотопы поглощаются и выделяются организмами в ходе обмена со

средой соответствующими химическими элементами. Обозначим через y_i концентрацию радиоизотопа, а через Q_i — концентрацию элемента в организме i -й популяции, отнесенную к единице его веса.

Будем далее считать, что организм i -й популяции состоит из m_i фаз, характеризующихся концентрациями изотопа y_{ij} и элемента Q_{ij} , а также скоростями обмена q_{ij}^1 и q_{ij}^2 . Индекс j ($j=1, 2, \dots, m$) означает номер фазы.

Величина q_{ij}^1 обозначает поток элемента в единицу времени к j -й фазе организма i -й популяции, отнесенный к единице веса фазы, а величина q_{ij}^2 — аналогичный поток, направленный от j -й фазы в среду.

В общем случае перечисленные величины, характеризующие обмен различных фаз организма, зависят от двух переменных — τ и τ_i . Если известны, например из наблюдений, выражения для функций q_{ij}^1 , q_{ij}^2 , Q_{ij} , обусловленные биологическими особенностями организмов, то можно вывести уравнение для нахождения неизвестных функций Q_0 , x , y_{ij} , y_i .

Для случая однородного в пространстве поля концентрации x (τ) последняя опишется уравнением

$$\frac{dx}{d\tau} = -\lambda x - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (X_{ij}^{(1)} - X_{ij}^{(2)}); \quad (4)$$

$$X_{ij}^{(1)} = \int_{\tau-T_i}^{\tau} f_i(\tau, \tau_i) P_{ij}(\tau, \tau_i) q_{ij}^{(1)}(\tau, \tau_i) \frac{x}{Q_0} d\tau_i; \quad (5)$$

$$X_{ij}^{(2)} = \int_{\tau-T_i}^{\tau} f_i(\tau, \tau_i) P_{ij}(\tau, \tau_i) q_{ij}^{(2)}(\tau, \tau_i) \frac{y_{ij}(\tau, \tau_i)}{Q_{ij}(\tau, \tau_i)} d\tau_i; \quad (6)$$

$$x = x_0 \quad \text{при} \quad \tau = 0, \quad (7)$$

где $X_{ij}^{(1)}$ — поток изотопа к j -й фазе организмов i -й популяции, $X_{ij}^{(2)}$ — соответствующий обратный поток, P_{ij} — вес j -й фазы организмов возраста τ_i , относящихся к i -й популяции в расчете на один организм.

Концентрация элемента в среде опишется уравнением

$$\frac{dQ_0}{d\tau} = - \sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^{m_i} (W_{ij}^{(1)} - W_{ij}^{(2)}); \quad (8)$$

$$W_{ij}^{(k)} = \int_{\tau-T_i}^{\tau} f_i(\tau, \tau_i) P_{ij}(\tau, \tau_i) q_{ij}^{(k)}(\tau, \tau_i) d\tau_i, \quad k = 1, 2; \quad (9)$$

$$Q_0 = Q_0(0) \quad \text{при} \quad \tau = 0. \quad (10)$$

В уравнениях (4) — (9) сделано предположение, что изменение концентрации происходит только под влиянием биологического обмена, причем каждый вид организмов распределен в среде равномерно.

В более общем случае, когда поле концентраций неоднородно, в приведенные уравнения необходимо добавить члены, описывающие перенос концентрации турбулентной диффузией и течениями, а также принять во внимание зависимость функций от координат пространства. Указанное обобщение не связано с принципиальными трудностями.

Уравнение для концентрации y_{ij} имеет вид

$$\frac{\partial y_{ij}}{\partial \tau} + \left(\lambda + \frac{q_{ij}^{(2)}}{Q_{ij}} \right) y_{ij} = \frac{q_{ij}^{(1)}}{Q_0} x + \Phi_{ij}; \quad (11)$$

$$y_{ij}(\tau, \tau_i) = y_{ij}^0 \quad \text{при} \quad \tau = \tau_i. \quad (12)$$

Первый член справа в уравнении (11) характеризует поглощение изотопа организмом непосредственно из среды, а второй, который мы обозначили через Φ_{ij} , — поглощение изотопа при поедании других организмов. Величина Φ_{ij} может быть задана выражением

$$\Phi_{ij} = \sum_{l=1}^n \int_{\tau-T_l}^{\tau} \Delta_{ijl} f_l(\tau, \tau_i) y_l d\tau_l, \quad (13)$$

где $\Delta_{ijl}(\tau, \tau_i)$ характеризует количество изотопа, поглощенного единицей веса j -й фазы организма i -й популяции при поедании им организмов l -й популяции.

Величина Δ_{ijl} определится выражением

$$\Delta_{ijl} = \gamma_{ijl} K_{il}, \quad (14)$$

где γ_{ijl} характеризует долю распределения поглощенного изотопа по фазам организма i -й популяции.

Общая концентрация изотопа в каждом из организмов i -й популяции, относящихся к возрасту τ_i , находится суммированием величины y_{ij} :

$$y_i = \sum_{j=1}^{m_i} y_{ij}(\tau, \tau_i). \quad (15)$$

Общая концентрация радиоизотопа во всех популяциях сообщества, очевидно, определится интегрированием и суммированием величины y_i :

$$y = \sum_{i=1}^n \int_{\tau-T_i}^{\tau} f_i(\tau, \tau_i) y_i d\tau_i. \quad (16)$$

Система уравнений (2), (4), (8), (11) вместе с начальными условиями (3), (7), (10), (12) позволяет определить неизвестные функции f_i , x , Q и y_{ij} и таким образом установить ход во времени обмена организмов химическим элементом со средой и накопление ими изотопа этого элемента.

При $x = 0$ система оставшихся уравнений, т. е. уравнения (2) и (8), будет описывать только обмен химическим элементом.

В своем полном виде система уравнений (2), (4), (8), (11) описывает не только обмен радиоактивным изотопом, но и все состояние биологической системы сообщество организмов — среда в рамках принятой модели.

ПРИМЕР УРАВНЕНИЙ ДЛЯ ЧАСТНОГО СЛУЧАЯ

В последнее время была осуществлена в лабораторных условиях серия опытов по исследованию закономерностей накопления морскими организмами радиоактивных веществ (Баринов, 1965). В результате обработки и анализа этих данных показано, что изменение концентрации радиоизотопа в организмах, например во многих водорослях, вследствие их обмена соответствующим химическим элементом с окружающей средой описывается соотношением (Бачурин, 1968)

$$K_0(\tau) = K_c - B_1 e^{-\frac{\tau}{T_1}} - B_2 e^{-\frac{\tau}{T_2}}, \quad (17)$$

где K_0 , K_c — коэффициенты накопления ($K_0 = \frac{y}{x}$, $K_c = \frac{y_c}{x}$, y_c — предельное значение концентрации изотопа в организме), а величины B_1 , B_2 , T_1 , T_2 были получены (Бачурин, 1968) как постоянные параметры, характеризующие передаточную функцию организма, рассматриваемого в качестве динамической системы. Указанные параметры определялись из наблюдений.

Рассмотрим уравнения предыдущего параграфа применительно к условиям опытов, на основе которых было подтверждено соотношение (17). Поскольку при этом рассматривается один вид организмов, будем опускать при переменных индекс i , обозначающий принадлежность к популяции.

При преобразовании общих уравнений предыдущего параграфа применительно к условиям упомянутых выше лабораторных опытов есть возможность ввести ряд упрощающих предположений.

Возрастной состав организмов в рассматриваемых опытах не учитывался. Это исключает из рассмотрения функции плотности распределения организмов по возрастам $f_i(\tau, \tau_i)$, так как они превращаются в δ -функции. Изменением концентрации x можно было пренебречь, т. е. положить $x = \text{const}$. Изотоп выбирался при этом долгоживущий и в уравнении (11) выполнялось условие $\lambda \ll \frac{q_i^{(2)}}{Q_i}$. Далее

$$q_i^{(1)} = q_i^{(2)} = q_i, \quad Q_i = \text{const}.$$

Не имело места также и поедание организмов, в результате чего $\Phi_{ii} \equiv 0$.

В итоге всех упрощений от полной системы уравнений остается лишь уравнение (11), которое преобразуется к виду

$$\frac{dy_j}{d\tau} + \frac{q_j}{Q_j} y_j = \frac{q_j}{Q_0} x; \quad (18)$$

$$y_j = y_j^0 \quad \text{при} \quad \tau = 0. \quad (19)$$

Решение (18) при условии (19) имеет вид

$$y_j(\tau) = \frac{x}{Q_0} Q_j - \left(\frac{x}{Q_0} Q_j - y_j^0 \right) e^{-\frac{q_j}{Q_j} \tau}. \quad (20)$$

Общее содержание изотопа в организме выразится суммой

$$y(\tau) = \sum_{j=1}^m y_j = \frac{x}{Q_0} Q - \sum_{j=1}^m \left(\frac{x}{Q_0} Q_j - y_j^0 \right) e^{-\frac{q_j}{Q_j} \tau}, \quad (21)$$

где $Q = \sum_{j=1}^m Q_j$ — концентрация элемента в организме в пересчете на единицу его веса.

Выражение (21) имеет простой смысл. При $\tau = 0$ получим $y = y^0$, а при $\tau \rightarrow \infty$ будет $\frac{y}{Q} \rightarrow \frac{x}{Q_0}$, т. е. удельные активности изотопа в организме и в среде становятся равными. Практически это наступает в некоторый момент τ^* , который тем меньше, чем больше отношение $\frac{q_j}{Q_j}$, т. е. чем быстрее происходит обмен элементов между организмом и средой.

Сравнение (21) и (17) показывает, что вид обоих выражений совпадает при $m = 2$. Отсюда следует, что в морских организмах, изучавшихся в лабораторных условиях, по-видимому, существуют два основных вида фондов, участвующих в обмене элемента, содержащего примесь радиоактивных изотопов.

В работе Бачурина (1968) параметры выражения (17) были определены, как уже отмечалось, опытным путем. Из соотношения (21) при $m = 2$ для них получаются следующие теоретические выражения:

$$K_c = \frac{Q}{Q_0}, \quad B_1 = \frac{Q_1}{Q_0} - \frac{y_1^0}{x}, \quad B_2 = \frac{Q_2}{Q_0} - \frac{y_2^0}{x}; \quad (22)$$

$$T_1 = \frac{q_1}{Q_1}, \quad T_2 = \frac{q_2}{Q_2}.$$

Таким образом, перечисленные величины характеризуются интенсивностью обмена и отношением концентрации элемента в фазах организма к его концентрации в среде.

ОЦЕНКА ЧИСЛОВЫХ ПАРАМЕТРОВ, ХАРАКТЕРИЗУЮЩИХ ЖИЗНЬ КЛЕТОК В ТКАНЯХ ОРГАНИЗМА, ПО НАКОПЛЕНИЮ ИЗОТОПОВ

Динамические характеристики накопления изотопов в организме, определенные опытным путем, несут информацию о процессе обмена элементов в тканях организма, если каждой ткани приписать количество элемента Q_j , обменивающегося со скоростью q_j . С этой точки зрения представляет интерес установить соотношения между концентрациями изотопов в тканях организма и числовыми параметрами, характеризующими жизнь клеток.

Рассмотрим этот вопрос на примере упрощенной схемы обмена ткани организма изотопом некоторого элемента.

Будем считать, что j -я ткань организма возникла вместе с организмом в момент $\tau_1 = 0$ за время $\Delta\tau_1$, которое является много меньшим общего времени рассмотрения процесса. Клетки, из которых состоит ткань в момент ее образования, назовем «первоначальными». Спустя некоторое время клетки начнут отмирать, а на их месте вследствие регенерации образуется такое же количество новых клеток. Если в материале, из которого построены клетки, содержится элемент A , то в результате отмирания старых клеток он будет выноситься из ткани, а в результате образования новых — вноситься в ткань. Наряду с обменом элемента будет происходить обмен изотопа этого элемента с окружающей средой.

Далее будем предполагать, что никаких других видов обмена элементом A в рассматриваемой ткани организма не происходит. Будем считать стационарными те условия, в которых выполняются равенства

$$Q_j = \text{const}, \quad x = \text{const}, \quad Q_0 = \text{const}, \quad q_j^{(1)} = q_j^{(2)} = q_j(\tau). \quad (23)$$

Количество элемента, приходящееся на единицу веса ткани, пропорционально соответствующему количеству клеток N_j^0 :

$$Q_j = aN_j^0, \quad a = \text{const}. \quad (24)$$

Введем в рассмотрение вероятность гибели клеток в единицу времени

$$\delta_j = \delta_j(\theta), \quad \theta = \tau - \tau_1,$$

где τ_1 — момент рождения клетки, θ — возраст клетки, а также скорость возникновения новых клеток $n_j^{(1)}(\tau)$ в пересчете на единицу веса ткани.

Количество клеток, отмирающих в единицу времени на единицу веса ткани $n_j^{(2)}$, определится выражением

$$n_j^{(2)}(\tau) = \delta_j(\tau) N_j^0 + \int_0^{\tau} \delta_j(\tau - \tau_1) n_j^{(1)}(\tau_1) d\tau_1. \quad (25)$$

Умножив выражение (24) на a с учетом соотношений (23) и (24), получим

$$q_j(\tau) = \delta_j(\tau) Q_j + \int_0^{\tau} \delta_j(\tau - \tau_1) q_j(\tau_1) d\tau_1. \quad (26)$$

Первое слагаемое справа в выражении (26) обусловлено отмиранием первоначальных клеток, второе — отмиранием новых, возникших при условии $\tau_1 > \Delta\tau_1$.

Искомой величиной в уравнении (26) является вероятность гибели клеток δ_j , характеризующая жизнь ткани. При известном выражении для $q_j(\tau)$ уравнение (26) позволяет в принципе найти выражение для δ_j . Величина же $q_j(\tau)$ может быть найдена из уравнения (18), если известен вид кривой $y_j(\tau)$ из наблюдений.

При сделанных предположениях относительно вида функции δ_j его параметры в ряде случаев можно найти приближенно, даже не прибегая к решению уравнения (26).

Допустим, что δ_j является плотностью распределения Гаусса

$$\delta_j(\theta, \bar{\theta}, \sigma) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(\theta - \bar{\theta})^2}{2\sigma^2}}. \quad (27)$$

Из анализа уравнения (26) следует, что при $\tau \gg \bar{\theta}$ первое слагаемое справа становится практически равным нулю, а значение $q_j(\tau)$ — постоянным.

Из уравнения (18) следует, что

$$q_j(\tau) = \frac{\frac{dy_j}{d\tau}}{\frac{x}{Q_0} + \frac{y_j}{Q_j}}. \quad (28)$$

Таким образом, проводя опыт с молодыми организмами в среде с постоянными x и Q_0 , по найденной из наблюдений кривой $y_j(\tau)$ определим вид $q_j(\tau)$. Момент T_j перехода $q_j(\tau)$ на стационарный режим, при котором становится $q_j(\tau) = q_j = \text{const}$, будет в то же время моментом наступления малого значения β для величины δ_j . Из уравнения (26) следует, что величина β зависит от ε — точности определения q_j

$$\beta = \frac{\varepsilon}{Q_j}. \quad (29)$$

Определив из графика $q_j(\tau)$ момент T_j , получим первое соотношение для определения параметров σ и $\bar{\theta}$ распределения δ_j

$$\beta = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(T_j - \bar{\theta})^2}{2\sigma^2}}. \quad (30)$$

Для вывода второго соотношения при определении параметров δ_j введем в рассмотрение функцию плотности распределения клеток

по моментам рождения $f_j(\tau, \tau_1)$, которая опишется уравнением

$$\frac{\partial f_j(\tau, \tau_1)}{\partial \tau} = -\delta_j(\tau, \tau_1) n_j^{(1)}(\tau_1); \quad (31)$$

$$f_j(\tau, \tau_1) = n_j^{(1)}(\tau) \quad \text{при} \quad \tau = \tau_1. \quad (32)$$

Из формул (31) и (32) следует

$$f_j(\tau, \tau_1) = n_j^{(1)}(\tau_1) \left[1 - \int_{\tau_1}^{\tau} \delta_j(\tau', \tau_1) d\tau' \right] = n_j^{(1)} F_j(\tau, \tau_1). \quad (33)$$

Аналогично количество первоначальных клеток определится выражением

$$N_j(\tau) = N_j^0 F_j(\tau, 0). \quad (34)$$

Поскольку общее количество клеток в организме остается в силу сделанных предположений постоянным, имеет место соотношение

$$N_j^0 = N_j^0 F_j(\tau, 0) + \int_0^{\tau} n_j^{(1)}(\tau_1) F_j(\tau, \tau_1) d\tau_1. \quad (35)$$

Соотношение (35) является вторым уравнением для определения параметров функции δ_j . При переходе к стационарному режиму для $\tau \gg \bar{\theta}$ данное уравнение упрощается, поскольку при этом $F(\tau, 0) \rightarrow 0$, а $n_j^{(1)}(\tau_1) = \text{const}$. Умножая затем уравнение (35) на a , получим

$$Q_j = q_j \int_0^{\tau} F(\tau, \tau_1) d\tau_1. \quad (36)$$

Ранее нами был введен момент наступления стационарного режима T_j , являющийся моментом наступления малых значений δ_j . В то же самое время T_j будет, очевидно, и моментом практической жизни клеток, т. е. практически предельным их возрастом. Поэтому значения переменной τ_1 , при которых $f_j(\tau, \tau_1)$ будет практически отлична от нуля, заключаются в промежутке $[\tau - T_j < \tau_1 < \tau]$ при каждом значении τ . Поэтому выражение (36) преобразуется к виду

$$Q_j = \bar{q}_j \int_{\tau - T_j}^{\tau} F(\tau, \tau_1) d\tau_1, \quad (37)$$

после чего, с учетом (33), при распределении Гаусса это соотношение приобретает вид

$$Q_j = \bar{q}_j \left[T_j - \int_0^{T_j} d\theta \int_0^{\theta} \delta_j(\theta', \bar{\theta}, \sigma) d\theta' \right], \quad (38)$$

где $\delta_j(\theta, \bar{\theta}, \sigma)$ определяется выражением (27).

Таким образом, параметры σ и $\bar{\theta}$ распределения (27), характеризующего жизнь клеток, могут быть найдены из соотношений (30) и (38) по сведениям об изменении во времени величины q_i (τ), полученным в свою очередь с помощью соотношения (28) на основе измерений хода во времени концентрации в ткани радиоактивного изотопа.

Рассмотренный пример показывает возможность применения метода меченых атомов для исследования количественных закономерностей жизни клеток.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Описание вывода общих уравнений, приведенное в начале главы, должно рассматриваться как сжатое изложение метода математического списания обмена элементом и его изотопом между сообществом морских организмов и средой. Непосредственное приложение имеют прежде всего многочисленные частные варианты этой системы, полученные применительно к условиям конкретных опытов, подобных рассмотренным. Вместе с тем, как уже отмечалось, система допускает также обобщение на случай учета турбулентного переноса субстанций в условиях неоднородной среды.

В заключение автор считает своим приятным долгом выразить благодарность члену-корреспонденту АН УССР Г. Г. Поликарпову и сотрудникам руководимого им отдела радиобиологии Института биологии южных морей АН УССР за полезные замечания при обсуждении содержания настоящей главы.

Литература

- Аксельруд Н. В., Спиваковский В. Б. Основные хлориды и гидроокиси иттрия и лантана.— Журн. неорг. химии, 5, 2, 1960.
- Алексин О. А. Химия океана. Гидрометеоздат. Л., 1966.
- Андервуд Э. Микроэлементы у животных.— В кн.: Микроэлементы. ИЛ, М., 1962.
- Анохин В. Л. Определение состава смесей β -излучателей по поглощению в слоях алюминия.— Радиохимия, 2, 4, 1960.
- Балашов Ю. А., Хитров Л. М. Распределение редкоземельных элементов в водах Индийского океана.— Геохимия, 9, 1961.
- Баринов Г. В. Обмен Ca^{45} , Cs^{137} и Ce^{144} между водорослями и морской водой.— Океанология, 5, 1, 1965.
- Бачурин А. А. Изучение кибернетическими методами динамики накопления радиоизотопов морскими организмами.— Радиобиология, 8, 4, 1968.
- Беренштейн Ф. Я. Микроэлементы, их биологическая роль и значение для животноводства. Минск, 1958.
- Берестнева З. Я., Каргин В. Н. О механизме образования коллоидных частиц.— Успехи химии, 24, 5, 1955.
- Беляев В. И. Метод Лагранже в кинетике облачных процессов. Гидрометеоздат, Л., 1964.
- Богоров В. Г., Попов Н. И. Проблемы морской радиоэкологии (рецензия на книгу Г. Г. Поликарпова «Радиоэкология морских организмов»).— Океанология, 5, 3, 1960.
- Веригина К. В. Роль микроэлементов (Zn, Cu, Co, Mo) в жизни растений и их содержание в почвах и породах.— В кн.: Микроэлементы в некоторых почвах СССР. «Наука», М., 1964.

Вернадский В. И. Избранные сочинения, 2. Изд-во АН СССР, М., 1954.

Виноградов А. П. Основные закономерности распределения микроэлементов между растениями и средой. — В кн.: Микроэлементы в жизни растений и животных. Изд-во АН СССР, М., 1952.

Виноградов А. П. О генезисе биогеохимических провинций. — Тр. Биогеохимической лаборатории АН СССР, 11, 1960.

Виноградов А. П. Введение в геохимию океана. «Наука», М., 1967.

Войнар А. И. Роль цинка в организме животных и человека. — В кн.: Микроэлементы в жизни растений и животных. Изд-во АН СССР, М., 1952.

Войнар А. И. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека, изд. 2. «Высшая школа», М., 1960.

Гилева Э. А. О накоплении некоторых химических элементов пресноводными водорослями. — В кн.: Проблемы радиационной биогеоценологии. Тр. Ин-та биологии УФАН СССР, 45. Свердловск, 1965.

Глазунов В. В., Скульский И. А. Изучение селективности адсорбции и десорбции цезия в системе гидрофобная поверхность — жидкость по соотношению Ba^{137}/Cs^{137} на поверхности адсорбентов. — Радиохимия, 9, 4, 1967.

Давыдов Ю. П. К вопросу о природе коллоидов радиоактивных элементов. — Радиохимия, 9, 1, 1967.

Добжанская М. А. Закономерности пространственного распределения кислорода на различных глубинах Черного моря. — В кн.: Океанографические исследования Черного моря. «Наукова думка», К., 1967.

Зесенко А. Я. Распределение радиоактивных веществ в морских организмах и их сообществах. — В кн.: Вопросы биоокеанографии. «Наукова думка», К., 1967.

Зесенко А. Я., Любимов А. А., Иванов В. Н., Лещенко Л. Н. Изменение физико-химического состояния радионуклидов в морской воде и влияние его на накопление морскими организмами. — Океанология, 8, 6, 1968.

Зесенко А. Я., Поликарпов Г. Г. О коэффициентах накопления и распределения рутения-106 по органам и тканям морских моллюсков. — Радиобиология, 5, 2, 1965.

Зотин А. И. Физиология водного обмена у зародышей рыб и круглоротых. Изд-во АН СССР, М., 1961.

Иванов В. Н. Накопление стронция-90, иттрия-90, церия-144, рутения-106, железа-59, серы-35 развивающейся икрой черноморской пикши. — Радиобиология, 5, 1, 1965.

Иванов В. Н. Накопление осколочных радиоизотопов развивающейся икрой черноморских рыб. — Радиобиология, 5, 2, 1965.

Иванов В. Н. Накопление марганца-54, кобальта-60 и вольфрама-185 икрой черноморской камбалы-калкана. — Гидробиол. журн., 5, 2, 1969.

Иванов В. Н., Любимов А. А. Адсорбция микроколичеств иттрия-91 из морской воды на фторопласте-4, полиэтилене и бумаге. — Океанология, 10, 3, 1970.

Исследования радиоактивной загрязненности вод мирового океана (под ред. Н. И. Попова). — Тр. Ин-та океанологии, 82. «Наука», М., 1966.

Каталымов М. В. Микроэлементы и микроудобрения. «Химия», М. — Л., 1965.

Кечкеш С., Пучар З., Маразович Л. Влияние химической и физико-химической форм рутения на его метаболизм в раковинах мидий (*Mytilus galloprovincialis*) — В кн.: Второй Международный океанографический конгресс. «Наука», М., 1966.

Ковальский В. В. Физиологическая роль микроэлементов у животных. — В кн.: Микроэлементы в жизни растений и животных. Изд-во АН СССР, М., 1952.

Ковальский В. В., Гололобов А. Д. Методы определения микроэлементов в почвах, растительных и животных организмах. М., 1959.

Коренман И. М. Аналитическая химия таллия. Изд-во АН СССР, М., 1960.

Коттон Ф., Уилкинсон Дж. Современная неорганическая химия, ч. 2. «Мир», М., 1969.

Кузнецов Ю. В. О формах нахождения иония (Th^{230}) и тория (Th^{232}) в океане. — Геохимия, 2, 1969.

Любимов А. А. Адсорбция радионуклидов из природных сред. — В кн.: Вопросы морской биологии. «Наукова думка», К., 1969.

Любимов А. А., Токарева А. В. Изучение микроколичеств Tl^{204} , Y^{91} , Sr^{90} — Y^{90} зеленой водорослью *Ulva rigida* методами макро- и микрорадиоавтотрофии. — В кн.: Вопросы морской биологии. «Наукова думка», К., 1969.

Макаров Л. Л. Курс прикладной радиохимии. Л., 1966.

Мокиевская В. В. Методы определения марганца в морской и иловых водах. — Тр. Ин-та океанологии, АН СССР, 79, 1965.

Морская радиоэкология (под ред. Г. Г. Поликарпова). «Наукова думка», К., 1970.

Парчевский В. П., Ерохин В. Е., Хайлов К. М. Экспериментальный анализ взаимодействия церия-141, рутения-106, цинка-65 и цезия-137 с высокомолекулярными компонентами растворенного органического вещества морской пены и детрита. — В кн.: Тр. Симпозиума по радиоэкологии водных организмов и их сообществ. Свердловск, 1971.

Патин С. А. К вопросу о формах существования и миграции искусственных радиоизотопов в морской воде. — Тр. Ин-та океанологии АН СССР. 82, 1966.

Патин С. А., Попов Н. И. Поглощение искусственных радионуклидов морской взвесью в природных условиях океана. — В кн.: Disposal of radioactive wastes into seas, oceans and surface waters. IAEA, Vienna, 1966.

Пейве Я. В. Роль микроэлементов в обмене веществ и повышении продуктивности сельскохозяйственных культур. — Изв. АН СССР, сер. биол., 6, 1961.

Поликарпов Г. Г. Радиоэкология морских организмов. Атомиздат, М., 1964.

Поликарпов Г. Г. Проблемы радиационной и химической экологии морских организмов. — Океанология, 4, 4, 1967а.

Поликарпов Г. Г. Радиационная и химическая экология водных организмов. — Гидробиол. журн., 3, 5, 1967б.

Поликарпов Г. Г. Морская радиоэкология и океанография. — В кн.: Вопросы биоокеанографии. «Наукова думка», К., 1967в.

Поликарпов Г. Г., Кулебакина Л. Г. Способность водорослей накапливать радиостронций из воды различной солености. — В кн.: Радиоэкологические исследования Средиземного моря. «Наукова думка», К., 1970.

Попов Н. И. Об экспериментальном определении физико-химического состояния церия-144 в морской воде. — В кн.: Panel on the reference methods for marine radioactivity studies. IAEA, Vienna, 1968.

Попов Н. И. Химические аспекты радиоэкологии. — В кн.: Современные проблемы радиобиологии, 2. Радиоэкология, Атомиздат, М., 1971.

Рожанская Л. И. Биогенная миграция марганца, меди и цинка в Азовском море. — Гидробиол. журн., 5, 4, 1969.

Сендел Б. Е. Колориметрические методы определения следов металлов. «Мир», М., 1964.

Силлен Л. Г. Физическая химия морской воды. — В кн.: Океанография. «Прогресс», М., 1965.

Скульский И. А., Глазунов В. В. Радиохимический метод исследования коллоидов, образующихся при ультрамалых концентрациях радиоактивных изотопов. — Радиохимия, 9, 5, 1967.

Слоуд Д. Ф., Худ Д. У. Исследования меди, марганца и цинка в океанах посредством нейтронного активационного анализа. — В кн.: Второй Международный океанографический конгресс. Тез. докл. «Наука», М., 1966.

Спицын В. И., Берновская Р. Н., Попов Н. И. Гидролитические свойства ультрамалых количеств церия-144. — ДАН СССР, 182, 4, 1968.

Спицын В. И., Богданов Ю. А., Берновская Р. Н., Громоу В. В., Тихомиров В. Н. Состояние микроколичеств ниобия-95 и технеция-99 в морской воде. — Радиохимия, 11, 5, 1969.

Спицын В. И., Берновская Р. Н., Попов Н. И. Состояние ультрамалых количеств церия-144 и иттрия-91 в морской воде. — ДАН СССР, 185, 1, 1969.

Старик И. Е. Основы радиохимии. «Наука», Л., 1969.

Старик И. Е., Скульский И. А. К вопросу об адсорбции радиоэлементов на гидрофобных неионообменных адсорбентах. — Изв. АН СССР, ОХН, 10, 1958.

Старик И. Е., Скульский И. А. Состояние микроколичеств радиоэлементов в растворах. IV. К вопросу о состоянии микроколичеств циркония в области гидролиза. — Радиохимия, 1, 4, 1959.

Старик И. Е., Скульский И. А., Щebetковский В. Н. Адсорбция радиоактивных изотопов на неионообменных полимерных адсорбентах. — Радиохимия, 3, 4, 1961.

Старик И. Е., Щebetковский В. Н., Скульский И. А. Адсорбция радиоактивных изотопов на неионообменных полимерных адсорбентах. III. Адсорбция Cs, Tl, Ag, Sr на фторопласте-4 и полиэтилене. — Радиохимия, 4, 3, 1962.

Степанов А. В., Шведов В. П. Исследование гидролиза электромиграционным методом в азотнокислых растворах. — Журн. неорг. химии, 10, 4, 1965.

Фукан Р. Некоторые аспекты химического цикла радиоактивного кобальта и хрома в морской воде. — В кн.: Второй Международный океанографический конгресс. Тез. докл. «Наука», М., 1966.

Шведов В. П., Патин С. А. Радиоактивность морей и океанов. Атомиздат, М., 1968.

Шеханова И. А. Усвоение биогенных элементов развивающейся икрой рыб в процессе развития. — В кн.: Обмен веществ и биохимия рыб. «Наука», М., 1967.

Школьник М. Я. О физиологической роли микроэлементов у растений. — В кн.: Микроэлементы в жизни растений и животных. Изд-во АН СССР, М., 1952.

Яцимирский Н. А., Костромина З. А., Шека Н. К., Давиденко Е. А., Ермоленко В. И. Химия комплексных соединений редкоземельных элементов. «Наукова думка», К., 1966.

Annual Report on Research Contract No 201/R2/RB. July 1965 — June 1966. Institute «Ruder Bosković», Rovinj and Zagreb. Yugoslavia, 1966.

Armstrong F. The iron content of sea water. — J. Mar. Biol. Assoc., 36, 3, 1957.

Bachman R. W., Odum E. P. Uptake of zinc-65 and primary productivity in marine benthic algae. — Limnol. Oceanogr., 5, 1960.

Baker P. F. The influx of in-positive material associated with the operation of the Na^+ pump in intact crab nerve in Na-free solutions. — Biochim. Biophys. Acta, 88, 1964.

Barić A., Branica M. Polarography of sea water. I. Ionic state of cadmium and zinc in sea water. — J. Polarogr. Soc., 13, 1, 1967.

Bernhard M., Zattera A. A Comparison between the uptake of radioactive and stable zinc by a marine unicellular alga. — In: Symposium on Radioecology. Ann Arbor, Michigan, 1969.

Bernhard M. Research on the metabolism of some radioactive element in the marine environment. — Revue Internationale d'oceanographie Medical, 11, 1968.

Black W. A. P., Mitchell R. L. Trace elements in the common brown algae and in sea water. — J. Mar. Biol. Assoc., 30, 3, 1952.

Boven H. I. M. Trace elements in biochemistry. Acad. Press, London — New York, 1966.

Boyer M., Kečkeš S. Influence of zinc and iron concentration of sea water on the metabolism of Zn^{65} by *Tapes decussatus* (summary). — XXI Congress-Assemblée Plénière de la C. I. E. S. M. Monaco, 1968.

Branica M. Polarographic investigation of cadmium, zinc and indium. — Annual Report on Research Contract No 201 (R2) RB. Institute «Ruder Bosković», Rovinj and Zagreb. Yugoslavia, 1966.

Britten I. S., Blank M. Thallium activation of the $(\text{Na}^+ - \text{K}^+)$ — activated ATP-ase of rabbit kidney. — Biochim. Biophys. Acta, 159, 1968.

- Broda E., Dresser H., Findenegg G. Wirkung von Dinitrofenol Azid und Anerobiose auf die Linkaufnahme durch Algen.— *Die Naturwissenschaften*, 51, 1964.
- Carpenter L. H., Grant V. E. Concentration and state of cerium in coastal waters.— *J. Mar. Res.*, 25, 3, 1967.
- Chesselet R., Lalou C. Etude de l'évolution dans milieu marin des particules radioactives ayant pour origine les aerosols de la retombe atmosphérique.— *Rapp. et. proc.-verb. reun. Commis. internat. explorat. scient. Mer. mediterr.*, 18, 3, 1965.
- Chesselet R., Lalou C. Resultats d'une étude expérimentale de dispersion de debris radioactifs atmospheriques dans l'eau de mer.— *Bull. Inst. oceanogr. Monaco*, 64, 1965.
- Chipman W. A. Remarks on biological problems in relation to marine radioactivity.— *In: Rapp. et proc.-verb. de la C. I. E. S. M.*, 18, jasc. 3, 1965.
- Chipman W. A. Uptake and accumulation of chromium-51 by the clam *Tapes decussatus* in relation to physical and chemical form.— *In: Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Waters*. IAEA, Vienna, 1966.
- Chipman W. A. Some aspects of the accumulation of Cr^{51} by marine organisms.— *In: Radioecological Concentration Processes*. Oxford, New York, 1967.
- Chipman W. A., Rice T. R., Price T. J. Uptake and accumulation of radioactive zinc by marine plankton, fish and shellfish.— *Fishery Bulletin*, 58, 1958.
- Chipman W., Schommers E., Boyer M. Uptake, accumulation and retention of radioactive manganese by the marine annelid worm *Hermione hystrix*.— *In: Radioactivity in the Sea*, 25. IAEA, Vienna, 1968.
- Davies A. G. Studies of the accumulation of radio-iron by marine diatom.— *In: Radioecological concentration processes*. Oxford, New York, 1967.
- Duursma E. A., Sevenhuysen N. Note on chelation and solubility of certain metals in sea water at different pH values.— *J. of Sea Research*, 3, 1, 1966.
- Edwards R. R. Estimation of the respiratory rate of young Plaice (*Pleuronectes platessa* L.) in natural conditions using zinc-65.— *Nature*, 216, 30, 1967.
- Fowler S. W., Small L. F., Dean J. M. Metabolism of Zn-65 in Euphausiids.— *In: Symposium on Radioecology*. Ann Arbor, Michigan, 1969.
- Freiling E. C., Ballow N. E. Nature of nuclear debris in sea water.— *Nature*, 195, 4848, 1962.
- Fromm P. O. Some aspects of radioiodine metabolism in marine teleosts.— *Bull. Inst. Oceanogr.*, 64, 1329. Monaco, 1956.
- Fukai R. Remarks on the chemical problems in relation to the marine radioactivity.— *In: Rapp. et proc. verb. de la C. I. E. S. M.*, 18, jasc. 3, 1965.
- Fukai R. Valency state of chromium in sea water.— *Nature*, 213, 5079, 1967.
- Fukai R. Chromium in sea-water around Monaco (summary).— XXI Congres — Assemblée Plénière de la C. I. E. S. M. Monaco, 1968.
- Fukai R., Huynh-Ngoc L. Studies on the chemical behavior of radionuclides in water. I. General considerations and study of precipitation of trace amounts of chromium, manganese, iron, cobalt, zinc and cerium.— *In: Radioactivity in the Sea*, 22. IAEA, Vienna, 1968.
- Greendalle A. E., Ballow N. E. Physical state of fission product elements following their vaporization in distilled water and sea water. USNRDL, Document 436, 1954.
- Guegueniat P., Bovard P., Ancellin J. Influence de la forme physico-chimique du rethénium sur la contamination des organismes marins.— *C. R. Acad. Sc. Paris*, 268, 1969.
- Gutknecht J. Mechanism of radioactive zinc uptake by *Ulva lactuca*.— *Limnol. Oceanogr.*, 6, 4, 1961.
- Gutknecht J. Zn-65 uptake by benthic marine algae.— *Limnol. Oceanogr.*, 8, 1, 1963.
- Gutknecht J. Uptake and retention of Cs-137 and Zn-65 by seaweeds.— *Limnol. Oceanogr.*, 10, 1, 1965.

- Hampson B. L. Restricted dispersion of zirconium-95 and niobium-95 after release to the sea in nuclear fuel reprocessing effluent.—*Health Phys.*, 13, 10, 1967.
- Hampson M. A. Uptake of radioactivity by aquatic plants and location in the cells. I. The effect of pH on the strontium-90 and yttrium-90 by the green alga *Ulva lactuca* and the effects of stable yttrium on yttrium-90 uptake.—*J. Exp. Bot.*, 18, 1967.
- Hiyama Y., Shimizu M. On the concentration factors of radioactive Cs, Sr, Cd, Zn and Ce in marine organisms.—*Records of Oceanographic Work*, 7, 2, 1964.
- Inturrisi C. E. Thallium activation of K^+ activated phosphatases from beef brain.—*Biochim. Biophys. Acta*, 173, 1969.
- Jelisavčić O., Lucu C., Strohal P. Interaction of Ce^{144} with mussels and green crabs (summary).—XXI Congress-Assemblée Plénière de la C. I. E. S. M. Monaco, 1968.
- Jenkins C. E. Radionuclide distribution in pacific salmon.—*Health. Phys.*, 17, 1969.
- Jones R. F. The accumulation of nitrosil ruthenium by fine particles and marine organisms.—*Limnol. Oceanogr.*, 5, 3, 1960.
- Kane J., Kečkeš S., Veglia A. Errors in the extrapolation of laboratory experiments to field conditions (summary).—XXI Congress-Assemblée Plénière de la C. I. E. S. M. Monaco, 1968.
- Kečkeš S., Ozretić B. a. Krajnović M. Zn-65 metabolism in mussels in the presence of EDTA.—In: *Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Water*. IAEA, Vienna, 1966.
- Kečkeš S., Ozretić B., Krajnović M. Loss of Zn-65 in the mussel *Mytilus galloprovincialis*.—*Malacologia*, 1, 1968.
- Kečkeš S., Pučar Z., Marazović L. The influence of the physico-chemical form of Ru^{106} on its uptake by mussels from sea water.—*Annual Report on Research Contract No 201 (R2) RB*. Institute «Ruder Bošković», Rovinj and Zagreb, Yugoslavia, 1966.
- Krauskopf K. B. Factors controlling the concentrations of thirteen rare metals in the sea water.—*Geochim. et Cosmochim. Acta*, 3, 1956.
- Lowman F. G., Phephs D. K., McClin R., Roman de Vega V., Oliver de Padovani J., Garcia R. Interactions of the environmental and biological factors on the distributions of trace elements in the marine environment.—In: *Disposal of Radioactive Wastes into Seas, Oceans and Surface Waters*. IAEA, Vienna, 1966.
- Lowman F. G., Stevenson R. A., McClin-Escalera R., Lugo Urret S. The effects of river outflow upon the distribution patterns of fallout radioisotopes in marine organisms.—In: *Radioecological Concentration Processes*. Pergamon Press, Oxford, New York, 1967.
- Macchi G. C. Etude préliminaire sur la distribution du zinc ionique dans l'eau de mer.—In: *Rapp. et proc.-verb. de la C. I. E. S. M.*, 18, jasc. 3, 1965.
- Marazović L. a. Pučar Z. Electrodialysis of Ru^{106} , $Co^{56,57,58}$ and Zn^{65} in sea water through ion-exchange membranes.—*Croat. Chem. Acta*, 38, 1966a.
- Marazović L. a. Pučar Z. Two-dimensional electrochromatography of Ruthenium 106 and some other radiomicro-constituents in sea water. Preprint.—In: *Annual Report on Research Contract No 201 (R2) BB July 1965 — June 1966*. Institute «Ruder Bošković», Rovinj and Zagreb, Yugoslavia, 1966b.
- Mauchline J. The biological and geographical distribution in the Irish Sea of radioactive effluent from Windscale Works, 1959 to 1960. U. K. A. E. A., Windscale, rep. AHSB (RP)-R-27, 1963.
- Mullins L. T., Moore R. D. The movement of thallium ions in muscle.—*J. Gen. Physiol.*, 43, 1960.
- Naidu J. R., Seymour H. Accumulation of zinc by oysters in Willapa Bay, Washington. *Proc. of the Symp. on Mollusca*, part 2, 1969.
- Noddack I. u. Noddack W. Die Häufigkeiten der Schwermetalle in Meerestieren.—*Arkiv für Zoologie*, 32A, 4, 1939.

Odum E. P. Excretion rate of radioisotopes as indices of metabolic rates in nature: biological half-life of zinc-65 in relation to temperature, food consumption, growth and reproduction in arthropods.— *Biol. Bull.*, 121, 1961.

Odum E. P., Golley F. B. Radioactive tracers as an aid to the measurement of energy flow at the population level in nature.— In: *Radioecology* (V. Schultz and A. Klement, Jr. Eds.). New York, 1963.

Ojima T., Toratani H., Fujimoto H. Properties of radioactive nuclides contained in cooling water of the atomic reactor IRR-1.— *Ann. Rep. of the Radiation Center of Osaka Prefecture*, 5, 1964a.

Ojima T., Toratani H., Fujimoto H. Behavior in marine water of radioactive nuclides contained in cooling water of the atomic reactor IRR-1.— *Ann. Rep. of the Radiation Center of Osaka Prefecture*, 5, 1964b.

Ojima T., Toratani H., Fujimoto H. Behaviors of radioactive strontium, cesium and cobalt in marine water.— *Ann. Rep. of the Radiation Center of Osaka Prefecture*, 6, 1965.

Ozretić B., Krajinović M. The turnover of Zn⁶⁵ during the early embryonal development of the sea urchin *Paracentrotus lividus* Lam.— *Rev. Intern. Oceanogr. Med.*, 11, 1968.

Parsons T. R. Suspended organic matter in sea water.— *Progress in Oceanogr.*, 1, 1963.

Polikarpov G. G. Radioecology of aquatic organisms. North-Holl. Publ. Co., Amsterdam, Reinhold Book Div., New York, 1966.

Polikarpov G. G. Regularities of uptake and accumulation of radionuclides in aquatic organisms.— In: *Radioecological Concentration Processes*. Pergamon Press, Oxford, New York, 1967.

Rice T. R. Review of zinc in ecology.— In: *Radioecology* (V. Schultz and A. Klement, Jr. Eds.). New York, 1963.

Rice T. R., Willis V. M. Uptake, accumulation and loss of radioactive cerium-144 by marine planktonic algae.— *Limnol. Oceanogr.*, 4, 3, 1959.

Rona E., Hood D., Muse L. a. Buglio B. Activation analysis of manganese and zinc in sea water.— *Limnol. Oceanogr.*, 7, 2, 1962.

Shigematsu T. Yttrium and rare earth elements in sea water.— (Kyoto Univ.) *Nippon Kaisui Gakkaishi*, 21, 1968.

Shulman I., Burein I. Z., Kuok W. Effect of temperature, salinity and food intake on the excretion of Zn-65 in small marine fish.— *Biol. Bull.*, 121, 1961.

Slowey I. F. Studies on the distribution of copper, manganese and zinc in the ocean using neutron activation analysis.— In: *The Chemistry and Analysis of Trace Metals in Sea Water*. Final rep. A and M, Project 276, AEC Contr., NAT, 1966.

Slowey I. F., Hayes D., Dixon B., Hood D. W. Distribution of emitting radionuclides in the Gulf of Mexico.— In: *Marine Geochemistry*, Univ. of Rhode Island, 1965.

Small L. Experimental studies on the transfer of Zn⁶⁵ Euphausiidae.— *J. of Exp. Marine Biology and Ecology*, 3, 1, 1969.

Strohal P., Lulić S. Investigation of elementary composition of some marine organisms from North Adriatic region by means activation analysis (summary) — XXI Congres-Assemblee Pleniére de la C. I. E. S. M. Monaco, 1968.

Sugawara K., Terada K. Iodine distribution in the Western Pacific Ocean.— *J. Earth Sci. Nagoya Univ.*, 5, 2, 1957.

Templeton W. L. Fission products and aquatic organisms.— In: *The Effects of Pollutions on Living Material*. (8th Sympos., London, 1958). London, 1959.

Torti E., Papucci C. Determination of total zinc in sea water with the resin chelating agent Chelex-100. *Internat. Report PTL/ZCM*, 1969.

Vinogradov A. P. The elementary chemical composition of marine organisms. New Haven, 1953.

Wedemeyer G. Uptake and distribution of Zn⁶⁵ in the coho salmon egg (*Oncorhynchus kisutch*).— *Comp. Biochem. Physiol.*, 26, 1968.

West K. R., Pitman M. G. Rubidium as tracer for potassium in marine algae *Ulva lactuca* and *Chaetomorpha darwini*.— *Nature*, 214, 5094, 1967a.

West K. R., Pitman M. G. Ionic relations and ultrastructure in *Ulva lactuca*.— *Aust. J. Biol. Sci.*, 20, 1967b.

ПОИСКИ БИОХИМИЧЕСКИХ ДЕПО РАДИОНУКЛИДОВ В ГИДРОБИОНТАХ

ГЛАВА I

МЕТОДЫ ИЗВЛЕЧЕНИЯ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ ИЗ НЕКОТОРЫХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

Альгиновая кислота, обнаруженная в бурых водорослях, является существенной составной частью клеток. Определенное количество ее может накапливаться в водорослях, а потом снижаться в различные периоды года. На содержание альгиновой кислоты влияют гидрологические условия, в которых произрастают водоросли, а также биологический цикл водорослей. Ее содержание колеблется в пределах 11—40% сухого веса (Кизеветтер, Грюнер, Евтушенко, 1967).

Альгиновая кислота считается структурным полисахаридом и находится в клеточных стенках в основном в виде кальциевых, магниевых и железистых солей (Maass, 1959). В различных частях водорослей содержание ее неодинаковое.

Во всех образцах бурых водорослей встречается ламинарин, или водорослевый крахмал, который легко гидролизуеться слабыми растворами соляной или серной кислоты, а также легко удаляется из водорослей при промывке их водой.

В фукусах найдено слизистое вещество, называемое фукоидином. Количественное содержание его изменяется в значительных пределах и может достигать 20% сухого веса. В ламинариях содержание его не превышает 4%. Он легко удаляется из водорослей промывкой большим объемом воды, а также гидролизом серной кислоты (0,5%). Альгиновая кислота образует с одновалентными катионами и катионом магния растворимые соли, а с двух- и многовалентными катионами — нерастворимые. Водоросли имеют в своем составе также минеральные соли — зольные вещества, значительная часть которых растворима в воде и удаляется при промывке. Особенно снижается содержание зольных веществ после обработки водорослей слабым (0,5%) раствором соляной кислоты.

Немаловажное значение для выбора метода извлечения альгиновой кислоты из водорослей имеет содержание клетчатки. Наличие большого количества клетчатки в тех или других видах водорослей позволяет предполагать, что они не будут разрушаться при экстрагировании и будут более технологичны. В некоторых видах бурых водорослей содержание клетчатки очень высокое. Например, в *Desmarestia aculeata* до 22%, в *Ascophyllum nodosum* до 14%, в *Cystoseira barbata* до 9%, в *Fucus vesiculosus* до 6%, в ламинариевых же не выше 5% (Ведринский, 1938).

Химический состав водорослей, поступающих на переработку, предопределяет выбор технологических условий для извлечения из них альгиновой кислоты. Первоочередной целью любой технологии является получение наиболее чистого и качественного продукта. Поэтому облагораживание сырья, подготовка его к основному процессу производства — неотъемлемая часть подавляющего большинства методов извлечения необходимой составной части сырья. Для водорослей облагораживание заключается в нескольких приемах, отличающихся своими целями.

Промывка в воде, если она активна, преследует удаление из сырья крупных механических включений — песка, ракушки и др. Попутно с промывными водами удаляется из сырья большинство водорастворимых солей.

Обычно для предварительной обработки водорослей слабой минеральной кислотой пользуются 0,5%-ными растворами соляной или серной кислоты. Продолжительность обработки длится не менее 2 час. Лучше применять соляную кислоту, поскольку она, кроме всего, переводит часть водонерастворимых солей в растворимые, которые удаляются в последующем промывными водами.

Кислотная обработка в основном преследует цель гидролизовать присутствующие в бурых водорослях ламинарин и фукоидин с последующим удалением продуктов гидролиза промывными водами, так как образующиеся продукты являются уже водорастворимыми. При отсутствии обработки кислотой процесс извлечения альгиновой кислоты происходит без какого-либо замедления, но при этом в раствор переходят ламинарин и фукоидин, повышающие вязкость получаемых альгинатных растворов и создающие определенные трудности в процессе очистки растворов от механических включений.

Кроме перечисленных выше органических веществ в водорослях содержатся также пигменты — красящие вещества, которые в процессе предварительной обработки сырья не удаляются, но в большом количестве переходят в раствор при щелочном экстрагировании и окрашивают его в темный цвет. Если пигменты не удалять, то альгинопродукты из таких растворов получаются темного цвета, что очень сужает область их применения. Известно, что после обработки водорослей раствором формалина альгинатные растворы из обработанного сырья получают менее окрашенными, поскольку большая часть пигментов остается связанной белково-целлюлозно-формалиновым комплексом и не переходит в раствор.

Нами исследована продолжительность обработки 1%-ным формалином *Cystoseira barbata* (Лукачев, Почкалов, 1970). Лучший эффект создает двухчасовая обработка водорослей, после чего эффективность обесцвечивания практически не изменяется. Ту же картину мы наблюдали и при получении отбеленных образцов альгинопродуктов из фукусовых водорослей. После формалинной обработки водорослей в процессе отбеливания альгинатных растворов, полученных из них, почти в 10 раз снижается расход отбеливающего реагента для получения отбеленного продукта. Такой эффект не

наблюдается при обработке формалином ламинариевых водорослей.

Таким образом, предварительная обработка водорослей обязательна во всех случаях переработки бурых водорослей с целью получения из них альгиновой кислоты и ее производных. Активная промывка в воде обязательна для водорослей, засоренных песком, ракушками; обработка формалином — во всех случаях, когда перерабатываются водоросли, дающие растворы, окрашенные в темный цвет, и требуется получить отбеленный продукт; кислотная обработка — для переработки любых бурых водорослей. В технологический процесс может быть введена только одна кислотная обработка водорослей или обработка кислотой и формалином, или все три процесса — промывка водорослей в воде, обработка формалином и кислотная обработка.

Одним из основных этапов технологического процесса переработки бурых водорослей является процесс извлечения альгиновой кислоты. Последний основан на переводе нерастворимых солей кислоты, содержащихся в водорослях, в растворимое состояние с получением альгината натрия. Обычно кислоту извлекают, обрабатывая водоросли примерно 2%-ным раствором кальцинированной соды. При этом образующийся в водорослях альгинат натрия диффундирует в окружающий их раствор.

Здесь можно привести три случая, которые встречаются и могут встретиться в производстве. Водоросли при обработке их содовым раствором разрушаются, образуя бесформенную густую однородную массу — первоначальная форма водорослей исчезает (например, ламинариевые). В процессе извлечения кислоты водоросли сохраняют свою первоначальную структуру. Извлечение альгиновой кислоты происходит удовлетворительно. Третий случай, как правило, относится к переработке определенных частей бурых водорослей — черешков от ламинариевых и стволиков от фукусовых водорослей, когда в содовом растворе происходит интенсивное набухание перерабатываемого сырья и альгинат натрия извлекается очень слабо.

В первом случае водоросли можно обрабатывать содовым раствором при температуре 20—25° С, добиваясь получения при перемешивании однородной густой массы, которую в дальнейшем разбавляют водой, доводя жидкостный коэффициент до 1 : 100. Сырье в данном случае разрушается. При этом важно получить массу с максимальным разрушением водорослей, что обеспечит более полное извлечение альгиновой кислоты.

Во втором случае, когда водоросли практически сохраняют свою структуру в процессе содовой обработки, извлечение следует проводить при температуре слабого кипения. Повышение температуры в данном случае благоприятно сказывается на полноте извлечения, а циркуляция раствора при слабом кипении ускоряет этот процесс. По указанному способу можно рекомендовать переработку фукусов, черноморской *Cystoseira barbata* и *Desmarestia viridis*. Эти виды водорослей технологичны не только благодаря вы-

сокому содержанию альгиновой кислоты, но и потому, что содовую обработку можно проводить последовательно два-три раза, что позволяет лучше извлечь альгиновую кислоту. Кроме того, поскольку эти виды водорослей не разрушаются в процессе извлечения альгиновой кислоты, альгинатные растворы получают менее засоренными механическими включениями, что значительно облегчает их очистку.

В третьем случае для удовлетворительного извлечения альгиновой кислоты черешки и стволики водорослей предварительно

Таблица 10

Выход альгиновой кислоты при переработке некоторых видов бурых водорослей

Водоросли	Содержание альгиновой кислоты в водорослях, %	Выход продукта, %	Извлечено, % к содержанию
<i>Laminaria saccharina</i>			
пластина	26,6	11,6	43,7
черешок	28,8	12,3	43,0
<i>L. digitata</i>			
пластина	26,6	12,5	47,0
черешок	27,7	12,1	43,7
<i>Cystoseira barbata</i>			
веточки	48,7	12,0	24,7
стволики	46,5	9,9	21,2
<i>Fucus vesiculosus</i>	27,1	7,3	27,0
<i>Ascophyllum nobosum</i>	36,4	16,0	44,0
<i>Chorda filum</i>	31,6	7,2	22,8
<i>Desmarestia viridis</i>	25,7	9,5	37,0

проходят необходимую обработку водой, в процессе которой они набухают, а затем их измельчают до размеров частиц 3 мм, после чего подвергают процессу извлечения альгиновой кислоты содовым раствором при слабом кипении.

В табл. 10 для примера приведены данные по извлечению альгиновой кислоты из нескольких видов водорослей. Из ламинарии альгиновую кислоту выделяли как в лабораторных, так и в производственных условиях с одинаковым процентом извлечения. Данные по остальным видам водорослей получены однократным извлечением альгиновой кислоты содовым раствором в течение часа при слабом кипении. Обращает на себя внимание более быстрое извлечение альгиновой кислоты из *Ascophyllum nodosum* и *Desmarestia viridis*, соответственно 44 и 37% к исходному содержанию ее в сырье, тогда как из остальных водорослей этой группы извлечение составляло лишь 21—27%. Технология переработки водорослей в производственных условиях должна включать двух- и трехкратное последовательное извлечение альгиновой кислоты из одной партии сырья. При этом достигается значительно более высокий процент извлечения, составляющий 70—75% к исходному содержанию.

Быстрое извлечение альгиновой кислоты из *Ascophyllum nodosum* и *Desmarestia viridis* наводит на мысль, что альгиновая кислота у этого вида водорослей в основном находится в более легко доступных для экстрагирования частях водорослей, чем у других исследованных водорослей этой группы.

Дальнейший ход технологического процесса получения альгиновой кислоты практически не зависит от вида перерабатываемых водорослей, кроме двух моментов. Массу, полученную из водорослей, которые в содовом растворе разрушаются, разбавляют перед фильтрацией водой, доводя разбавление до коэффициента 1 : 100, тогда как альгинатные растворы, сливаемые с водорослей, не разрушающихся в содовом растворе, не требуют или почти не требуют разбавления водой. При отбеливании разбавленных альгинатных растворов применяют раствор гипохлорита с концентрацией активного хлора 0,3 г/л, а для неразбавленных растворов — 0,8 — 1,0 г/л.

ВЫВОДЫ

1. Все бурые водоросли, идущие на переработку, подвергаются предварительной обработке, устанавливаемой в зависимости от вида водорослей, а также на основании принципов, изложенных в настоящей работе.

2. Извлечение альгиновой кислоты, условия его проведения, должны соответствовать виду перерабатываемых водорослей и тем принципам, о которых говорилось ранее.

3. Переработка черешков и стволиков требует предварительного их измельчения до размеров частиц 2—3 мм.

4. Наиболее быстрое извлечение альгиновой кислоты происходит из бурых водорослей *Ascophyllum nodosum* и *Desmarestia viridis*.

5. Изложенные положения по подготовке сырья и методам извлечения альгиновой кислоты можно распространить и на бурые водоросли других морей СССР.

ГЛАВА II

СОДЕРЖАНИЕ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ В НЕКОТОРЫХ ВИДАХ БУРЫХ ВОДОРосЛЕЙ

Среди органических веществ, специфичных для химического состава бурых водорослей, особого внимания заслуживает альгиновая кислота. Ее соли — альгинаты благодаря особым свойствам применяются в различных отраслях народного хозяйства (Барашков, 1963). Потребность в альгинате определяется примерно 500 т в год.

Выработка альгината, базирующаяся в настоящее время в основном на использовании ламинарий Белого моря, намного отстает от потребности (Лукачев, 1970). На Архангельском водорос-

левом комбинате выработка альгината составляла в 1967 г. 55 т, в 1968 г. — 66 т и в 1969 г. — 75 т. Увеличение выработки альгината приводит к усиленной эксплуатации используемого вида водорослей, что в свою очередь может привести к истощению их запасов. Эта проблема разрешается путем выявления запасов бурых водорослей других бассейнов, а также использования новых видов.

Таблица 11

Содержание альгиновой кислоты в некоторых бурых водорослях

Водоросли	Место взятия пробы	Время заготовки, год, месяц	Альгиновая кислота, %	
			Наши данные	Литературные данные
<i>Desmarestia aculeata</i> (штормовая)	Баренцovo море, губа Долгая	1962	35,0	17,0
<i>D. aculeata</i> (драгированная)	Там же	1962	20,0	
<i>D. aculeata</i> (драгированная)	Белое море, с. Анзерский	1958	27,5	
<i>D. aculeata</i> (штормовая с незначительной примесью <i>D. viridis</i>)	Белое море, Лумбовский залив	1963, август	29,47—35,54	
<i>D. viridis</i>	Белое море, о. М. Заяцкий	1968, сентябрь	25,7	
<i>Fucus vesiculosus</i>	Белое море, о. Б. Соловецкий, зал. Соловецкий	1961	18,0	
<i>F. vesiculosus</i>	Белое море, мыс Летний Орлов	1968, июль	27,1	27,1
<i>F. serratus</i>	Белое море, Лумбовский залив	1963, август	22,63	14,1
<i>Alaria esculenta</i>	Белое море, Анзерские о-ва	1958	25,2	26,0
<i>Ascophyllum nodosum typicus</i>	о. Тура, губа Долгая	1963, июнь	24,82—29,21	29,5
<i>Asc. nodosum scorpioides</i>	Там же	1963, июнь	25,53—29,92	
<i>Asc. nodosum</i>	Сорокская губа, о. Молчанов	1968, сентябрь	36,4	31,6
<i>Chorda filum</i>	Белое море, мыс Выгнаволок	1968, сентябрь	31,6	
<i>Cystoseira barbata</i>	Черное море, Цемесская бухта	1964, июль	48,7	46,5
веточки стволики			46,5	

В нашей лаборатории исследовались различные виды бурых водорослей на содержание в них альгиновой кислоты. О перспективности исследуемых водорослей можно судить по трем показателям — содержанию альгиновой кислоты, промышленным запасам и по технологичности ее переработки.

Пробы водорослей отличались по районам сбора, годам исследования и сезону. Анализ подвергались также различные части одной и той же водоросли (табл. 11, 12).

Наиболее распространенным видом бурых водорослей в Белом море после ламинариевых и фукусовых является десмарестия. Она распространена в Двинском заливе, у Летнего берега, в Онежском заливе, Западной Соловецкой Салме, Анзерской Салме (Ведринский, 1938).

Исследование десмарестии Баренцова моря связано с тем, что предполагалось расширить район заготовки именно за счет водо-

Таблица 12
Содержание альгиновой кислоты (%) в различных частях водорослей

Месяц	<i>Laminaria saccharina</i>		<i>Laminaria digitata</i>	
	пластина	черешок	пластина	черешок
Февраль	26,8	31,0	28,7	30,8
Июнь	26,6	28,8	26,6	27,7

Примечание. Пробы взяты в Белом море, о. Жижгин.

рослей Баренцова моря. Как показал анализ, в десмарестии содержится 21—35,5% альгиновой кислоты. Кроме того, при щелочной обработке десмарестия не разрушается, в этом ее значительное преимущество по сравнению с ламинарией.

Фукусы распространены в Белом и Баренцовом морях повсеместно. Наиболее распространенными являются *Fucus vesiculosus*, *F. serratus*. Запасы их имеют большое промышленное значение. Содержание альгиновой кислоты в этих видах водорослей колеблется

Таблица 13
Влияние стадии развития растений на содержание альгиновой кислоты

Водоросли	Место взятия пробы	Время заготовки	Альгиновая кислота, %
<i>Fucus vesiculosus</i> (с плодовыми телами)	Белое море, о. Соловецкий, западное побережье	1. VIII 1963 г.	20,46
<i>F. vesiculosus</i>	Белое море, губа Долгая	18. VI 1963 г.	14,14

от 14,4% (*F. vesiculosus* без плодовых тел) до 21—27% (*F. vesiculosus* с плодовыми телами) (табл. 13). Содержание альгиновой кислоты у *F. serratus* достигает 23%.

Ascophyllum nodosum формы *typicus* и *scorpioides* широко распространен в Белом море. Большие запасы аскофиллума встречаются в вершине и мелководье всех островов, Онежского залива и по восточному побережью в губах Карельского берега (Ведринский, 1938). Высокое содержание в аскофиллуме альгиновой кислоты (в июне 25—29%, в сентябре 36,4%) делает их перспективными для промышленной переработки. *Alaria* встречается в Двинском и Онежском заливах, чаще среди ламинарий, но также образует сплошные заросли на Терском берегу (Ведринский, 1938). Наши исследования показали, что в ней содержится до 25,2% альгиновой кислоты.

Алярию можно рекомендовать для промышленной переработки по технологическим схемам, принятым для ламинарии.

Цистозира — водоросль, характерная для Черного моря. Ее запасы на Кавказском и Крымском побережьях составляют 500 тыс. *т*, что позволяет отнести ее к водорослям, имеющим промышленное значение. Альгиновую кислоту определяли отдельно в веточках и стволиках водорослей. В веточках альгиновой кислоты немного больше, чем в стволиках, — соответственно 48,7% против 46,5%.

Однако следует отметить, что результаты определений альгиновой кислоты зависят от сезона отбора и относительного содержания в пробах листовидных пластинок и черешков (для ламинарии), а также от того, находились ли растения в стадии развития плодовых тел или были стерильны, например у фукусов (табл. 12, 13).

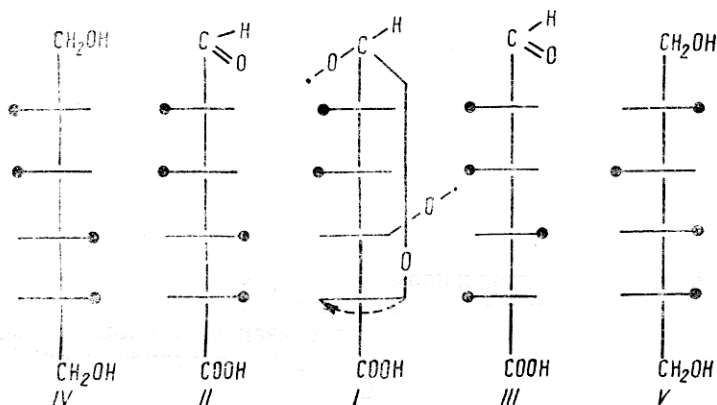
ГЛАВА III

К ВОПРОСУ О ХИМИЧЕСКОЙ ПРИРОДЕ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ

Изучение химической природы альгиновой кислоты длится уже более 80 лет, однако до сих пор в этом вопросе имеются спорные положения. Исторически в таких исследованиях можно отметить четыре этапа. Первый этап был связан с работами Стенфорда (Stanford, 1883), который впервые выделил альгиновую кислоту из бурых водорослей, осаждая ее минеральными кислотами из щелочных экстрактов водорослей в виде оводненного геля. Он доказал, что полученный гель имеет кислую природу. Второй этап связан с работами Нельсона и Кретчера (Nelson, Cretcher, 1930), установивших наличие лактона *d*-маннуровой кислоты в гидролизатах альгиновой кислоты. Исследования этих ученых позволили утверждать, что альгиновая кислота является полиманнуровой кислотой. Третий этап связан с работами одного из авторов (Евтушенко, 1949, 1954 а, б), выделившего впервые свободную альгиновую кислоту, отвечающую формуле полиманнуровой кислоты. В прежнем препарате альгиновой кислоты доказано присутствие связанных карбоксильных групп в виде ангидридов, поэтому гелю альгиновой кислоты приписана формула полиангидрида полиманнуровой кислоты. Четвертый этап связан с работами Фишера и Дорфеля (Fisher, Dörfel, 1955), обнаруживших в гидролизатах альгиновой кислоты кроме *d*-маннуровой кислоты *l*-гулуруновую кислоту. Содержание их в различных видах водорослей составляло 30—70% общего количества уроновых кислот. Эти работы дали основание считать альгиновую кислоту или смесью поли-*d*-маннуровой и поли-*l*-гулуруновой кислот или смешанным полиуронидом.

В отношении *d*-маннуровой кислоты (II), являющейся мономером альгиновой кислоты, нет никаких оснований для возражений.

Факт получения *l*-гулуруновой кислоты из гидролизатов альгиновой кислоты также бесспорен. Сомнение вызывает вопрос, в какой мере этот факт может быть отнесен к альгиновой кислоте водорослей. Можно отметить два обстоятельства, заставляющих сомневаться в присутствии мономера *l*-гулуруновой кислоты в альгиновой кислоте водорослей: 1) углеводы склонны к эпимеризации; в продуктах гидролиза найдена *l*-гулуруновая кислота (III), которая может быть получена как 5-эпимер циклической формы мономера *d*-маннуруновой кислоты (I); 2) *d*-формы углеводов более распространены в растениях, тогда как присутствие *l*-формы не всегда бесспорно.



Данное исследование проведено с целью определения степени обоснованности высказанных сомнений в присутствии остатков *l*-гулуруновой кислоты в альгиновой кислоте водорослей в качестве ее мономера. Учитывая возможность взаимных переходов мономеров при химических воздействиях на альгиновую кислоту, нами для исследования был использован один из косвенных методов. Общеизвестно, что наряду с поли-*d*-маннуруновой кислотой водоросли биологически синтезируют *d*-маннит (IV) как вещество, генетически связанное. Естественно предположить аналогичный синтез и *d*-сорбита (V) в том случае, если водоросли синтезируют *l*-гулуруновую кислоту. Следовательно, если в альгиновой кислоте водорослей присутствует два мономера, то следует ожидать в водорослях наличие и двух соответствующих им гекситов, в данном случае маннита и сорбита.

Для исследования были взяты ламинарии *L. saccharina* и *L. digitata*, характеристика гекситов которых имеет самостоятельное значение в связи с применением их в качестве сырья для производства альгината и маннита. Химическое разделение гекситов настолько сложно, что не дает уверенности в сохранении их естественных форм, поэтому исследовалась возможность применения спектральной идентификации. С этой целью изучались спектры медных комплексов в видимой области. Получение таких комплексов не требует

нагревания, т. е. может быть проведено в сравнительно мягких условиях.

Модельные опыты показали, что спектры растворов медных комплексов тетрааминокпропидрата, тетрааквокупросульфата, *d*-маннита, *d*-сорбита и *i*-дульцита имеют максимум поглощения в фиолетовой области (390 мкм), несколько растянутый максимум поглощения в красной области (625—772 мкм), а также четкий максимум пропускания в синей области (419—471 мкм). Максимум поглощения в фиолетовой области характерен для комплексов как чистых гекситов, так и спиртовых экстрактов водорослей, тогда как экстракты водорослей раствором CuSO_4 его не имеют. Поэтому данный максимум не может быть использован для идентификации гекситов. Положение максимума поглощения в красной области зависит от природы адденда и от природы аниона в комплексе (рис. 25, 26; табл. 14). Это позволяет по положению максимума поглощения судить о составе комплекса. Так, положение максимума для маннита соответствует 645 мкм, для сорбита — 671 мкм. Смесь растворов комплексов маннита и сорбита имеет максимум, отличный от максимумов маннита и сорбита. Однако максимумы *d*-маннита и *i*-дульцита совпадают. Положение максимума поглощения комплексов, приготовленных из экстрактов водорослей, соответствует 646 мкм, т. е. совпадает с максимумом чистого *d*-маннита. Это позволяет сделать заключение, что в водорослях присутствует *d*-маннит без примесей *d*-сорбита.

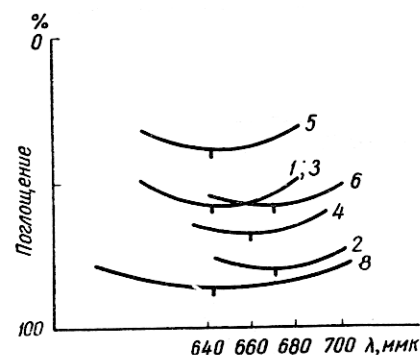


Рис. 26. Сравнительное положение длин волн максимумов поглощения спектров медных комплексов. Обозначения такие же, как на рис. 25.

максимумы пропускания комплексов сорбита и маннита оказались одинаковыми, а положение максимумов комплексов водорослевых экстрактов не позволяет приписать их ни одному комплексу чистых гекситов. Таким образом, гекситы можно идентифицировать

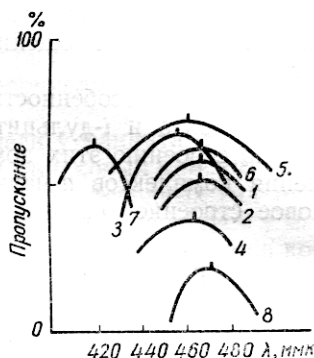


Рис. 25. Сравнительное положение длин волн максимумов пропускания спектров медных комплексов:

1 — маннит; 2 — сорбит; 3 — дульцит; 4 — смесь сорбита и маннита; 5 — спиртовой экстракт ламинарий; 6 — смесь спиртового экстракта и комплекса сорбита; 7 — аммиакат меди; 8 — экстракт ламинарий раствором CuSO_4 .

Как показали модельные опыты, положение максимума пропускания также зависит от природы адденда и аниона комплекса (рис. 25; табл. 14). Однако

по спектрам их медных комплексов. Для этого следует воспользоваться максимумом поглощения и максимумом пропускания в видимой области.

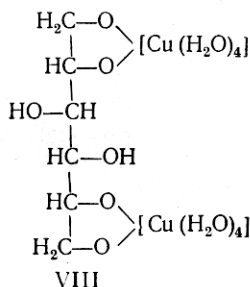
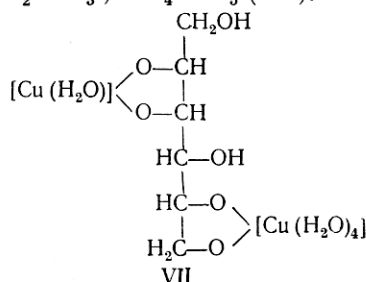
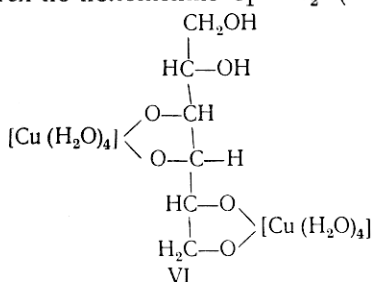
Описанные особенности спектров медных комплексов *d*-маннита, *d*-сорбита и *i*-дульцита позволяют сделать некоторые замечания по строению этих комплексов. Одинаковые максимумы поглощения комплексов *d*-маннита и дульцита предполагают и одинаковое строение комплекса. Поскольку связь двух атомов меди в

Таблица 14

Положение максимумов пропускания и поглощения некоторых гекситов и экстрактов ламинарий в спектрах растворов медных комплексов

Комплекс	$\lambda_{\text{макс}}$, м.мк	
	пропускания	поглощения
<i>d</i> -Маннит	465	646
<i>d</i> -Сорбит	465	671 $\pm$ 1
<i>i</i> -Дульцит	456	646
Смесь:		
маннит—сорбит 1 : 1	464	663
маннит—дульцит 1 : 1	461	646
Экстракт ламинарий водным раствором CuSO_4	470 $\pm$ 1	646
Спиртовой экстракт ламинарий	457 $\pm$ 2	646 $\pm$ 1
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{OH})_2$	419	625
$[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	433	Нет

комплексе с дульцитом возможна только в положениях $\text{C}_1 - \text{C}_2$ и $\text{C}_3 - \text{C}_4$ (VI), то и в маннитном комплексе атомы меди присоединяются по положению $\text{C}_1 - \text{C}_2$ (а не $\text{C}_2 - \text{C}_3$) и $\text{C}_4 - \text{C}_5$ (VII):



При таком положении атомов комплексообразователей в манните становится понятным и различие в максимумах пропускания комплексов маннита и дульцита. Оно может быть объяснено различием в положении свободных вторичных гидроокислов: C_3 — у маннита, C_5 — у дульцита.

Указанное выше положение атомов меди у маннита согласуется и со спектром комплекса сорбита (VIII). Одинаковый максимум пропускания определяется наличием одинаковых свободных гид оксидов у C_3 , а различие их максимумов поглощения — наличием у маннита и сорбита соответственно транс- и цисс-положений атомов комплексообразователей (VIII). Сравнение спектров медных комплексов маннита, сорбита, спиртовых и водных экстрактов ламинарий (табл. 14; рис. 25, 26) свидетельствует об отсутствии в ламинариях других гекситов, кроме маннита. Отсутствие в ламинариях гексита, указывающее на наличие биологического синтеза полигулуруновой кислоты (как это отмечается и для полиманнуруновой кислоты), дает возможность высказать два предположения.

1. В отношении гулуруновой кислоты в водорослях существует другой механизм синтеза, хотя и маловероятный ввиду отсутствия в ламинариях значительного количества других органических веществ, кроме маннита.

2. Водоросли не синтезируют гулуруновой кислоты, а она появляется в препаратах альгиновой кислоты или в результате дальнейших (после синтеза полиманнуруновой кислоты) биологических процессов, вызывающих превращение некоторых мономеров полиманнуруновой кислоты в мономеры полигулуруновой (например, аль-цикло-переход), или же является результатом химического воздействия на полиманнуруновую кислоту. Однако для полного доказательства этого положения необходимы дальнейшие исследования.

Объектами исследования служили *d*-маннит, *d*-сорбит и *i*-дульцит — препараты квалификации ч. д. а., дополнительно перекристаллизованные из воды. Водоросли представляли смесь ламинарий, *L. saccharina* и *L. digitata* промышленной заготовки, измельченную до 1 см и высушенную до 18,6% влажности. Приготовление медного комплекса, экстракция водорослей водным раствором $CuSO_4$ описаны ранее в работе Кизеветтера, Грюнера, Евтушенко (1967). Экстракция водорослей этиловым спиртом — однократная, модуль 1:50. Экстракт упаривался, плотный остаток высушивался при 105° С (для удаления следов спирта) и затем растворялся в воде.

Спектры растворов медных комплексов снимали на спектрофотометре СФ-10. На основании записи спектра комплекса и стандартного спектра определялось положение середины максимумов. Точность отсчетов 1 мкм. В том случае, когда повторные определения давали расхождения в значении максимума, в таблице даны предельные отклонения среднего.

ВЫВОДЫ

1. Комплексные соединения тетрааквокупросульфат, дитетрааквокупроманнит, *d*-сорбит, *i*-дульцит и тетраамминкупрогидрат в видимой области имеют два максимума поглощения (в фиолетовой области — 390 мкм, в красной области — 625—772 мкм) и один максимум пропускания (в синей области — 419—471 мкм). Положение максимумов в синей и красной областях спектра зависит от состава комплексов. Оба эти максимума могут быть использованы для идентификации гекситов и их смесей.

2. В ламинариях присутствует только маннит. Гексит, генетически связанный с *l*-гулурановой кислотой, т. е. *d*-сорбит, в водорослях отсутствует. Это ставит под сомнение возможность биологического синтеза гулурановой кислоты водорослями.

ГЛАВА IV

ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ НЕКОТОРЫХ ПРОДУКТОВ КИСЛОТНОГО ГИДРОЛИЗА АЛЬГИНАТОВ

В настоящее время известно, что альгинаты способствуют уменьшению отложения радиоактивного стронция в организме человека и животных без изменения усвоения кальция. Этот эффект зависит от содержания в альгинате гулурановой кислоты. Максимальное содержание кислоты в природном альгинате составляет 73%, однако, комбинируя различные методы гидролиза и фракционирования, зарубежными исследователям удалось получить олигоурониды с более высоким содержанием гулурановой кислоты — от 80 до 97% (Haug, Larsen, Smidsrød, 1966; Humphreys, 1967).

Мономерный состав альгинатов из отечественных водорослей до сих пор не исследовался. Не были также изучены свойства гидролизованных и фракционированных альгинатов.

С целью получения высокоэффективных по отношению к радиостронцию альгинатных препаратов нами определялся мономерный состав двух альгинатов: пищевого альгината натрия, полученного на Архангельском водорослевом комбинате из смеси *Laminaria digitata* и *L. saccharina*, и альгината натрия из черноморской водоросли *Cystoseira barbata*. Кроме того, используя щавелевокислый и солянокислый гидролиз этих альгинатов с последующим кислотным фракционированием, мы выделяли олигоурониды с более высоким содержанием гулурановой кислоты.

Мономерный состав исследуемых альгинатов проводился по методу Хауга и Ларсена (Haug, Larsen, 1962). Альгинаты практически полностью гидролизировались в 2-н. серной кислоте при 100°С после предварительной 18-часовой обработки 80%-ной серной кислотой. Полученный гидролизат освобождался от ионов минеральной кислоты, нейтрализовался щелочью для разрушения диуронидов диуроновых кислот и разделялся на хроматографической колонке со

смолой Dowex 2 $\times$ 10 (200—400 меш) в ацетатной форме. Мономерные уроновые кислоты вымывались уксусной кислотой с линейным градиентом концентрации 1—2,4-н. со скоростью 13,6 мл/час

Таблица 15

Свойства некоторых альгинатных материалов

Альгинатный материал	Выход, % к исходному	Альгиновые кислоты, %	Степень полимеризации	K_p^*	K_c^{**}	$\frac{M}{G}$	Гулуоновая кислота, %
Исходный	100	76,0	185	1800	3,5	1,64	38
Гидролизован- ный 10 час с $H_2C_2O_4$	50	71,0	13	1600	5,5	—	—
То же, раство- римый при рН 3,3	40	—	—	75	3	—	—
То же, не рас- творимый при рН 3,3	10,0	—	10	2900	8,5	0,86	53
Гидролизован- ный 20 час с HCl	31,6	66,9	11	1200	10	—	—
То же, не рас- творимый при рН 3,3	12,6	—	—	3400	12	—	—
Исходный	100	80,4	58	2400	4,6	0,89	52
Гидролизован- ный 10 час с $H_2C_2O_4$	45	52,6	32	830	6	—	—
То же, не рас- творимый при рН 3,5	18,0	—	20	4800	8,0	0,59	63

* K_p — коэффициент распределения, характеризующий сорбционную способность альгината к Sr^{90} .

** K_c — коэффициент селективности, характеризующий преимущественное поглощение Sr^{90} по сравнению с Ca^{45} (оба коэффициента определялись по радиометрической методике).

при 20° С. Элюат собирался фракциями по 5 мл и анализировался по реакции с орцином на содержание уроновой кислоты (Fischer, Dörfel, 1955).

Для обоих образцов альгиновой кислоты получены на хроматограмме четкие пики гулуоновой и маннуоновой кислот, для пищевого альгината натрия — между 10—27-й фракциями и для альгината натрия из цистозир — между 16—30-й фракциями.

Расхождение в параллельных пробах незначительное. По соотношению площадей полученных пиков определялось отношение $\frac{M}{G}$, затем производилась корректировка его на различную скорость разрушения уроновых кислот в результате умножения на коэффициент

Таблица 16

Эффект растворения и гидролиза альгинатов в 2-н. $H_2C_2O_4$ и 0,4-н. HCl (в %)

Экспозиция, час	Пищевой альгинат натрия в $H_2C_2O_4$		Альгинат натрия из цистозир- ы в $H_2C_2O_4$		Пищевой альгинат натрия в HCl	
	растворе- ние	гидролиз	растворение	гидролиз	растворение	гидролиз
1	5,0	2,5	32,6	2,6	—	2,8
3	32,5	5,9	42,5	3,0	40,0	7,0
5	42,5	8,7	45,0	5,7	46,1	12,5
7	45,0	12,0	50,0	9,5	54,0	13,8
9	42,5	13,4	52,1	9,5	—	—
10	50,0	14,0	55,0	12,0	58,0	15,3
11	52,0	14,3	56,0	12,3	—	—
13	—	—	—	—	64,1	18,3
15	—	—	—	—	64,3	19,5
17	—	—	—	—	69,0	21,4
20	—	—	—	—	68,4	24,0

0,66, выведенный Хаугом (Haug, Larsen, Smidsrød, 1966) на основании экспериментальных данных.

Отношение $\frac{M}{G}$ для пищевого альгината натрия оказалось равным 1,64, а для альгината из цистозир — 0,89. Если считать, что альгинаты полностью состоят из остатков кислот, то содержание гулуруновой кислоты в первом образце составляет 36%, во втором — 52%. Однако, как видно из данных, приведенных в табл. 15, исследуемые нами альгинаты содержали довольно значительное количество примесей, что при более строгом определении процентного содержания уроновых кислот следует учитывать.

Сорбционная способность по отношению к радиостронцию у альгиновой кислоты из цистозир в 1,3 раза выше, чем у пищевой, следовательно этот альгинат должен содержать больше гулуруновой кислоты, что хорошо согласуется с полученными данными.

Свойства некоторых продуктов гидролиза и фракционирования исследовались на тех же образцах альгината. Чтобы получить олигоурониды с повышенным содержанием гулуруновой кислоты, мы применили два сочетания методов гидролиза и фракционирования.

Щавелевокислый гидролиз альгината с последующим кислотным осаждением осуществлялся следующим образом: 5%-ная суспензия альгината натрия в 2-н. щавелевой кислоте нагревалась на кипящей водяной бане в колбе с обратным холодильником в течение 10 час. Через каждые 2 час в гидролизате определялось содержание концевых восстановительных групп по Хагедорну (Петрунькина,

1961), а также количество растворенного материала по весу негидролизованного остатка. Таким образом, прослеживалось изменение степени растворения и гидролиза альгинатов (табл. 16, рис. 27).

Оказалось, что скорость растворения обоих альгинатов заметно выше скорости их гидролиза. Альгинат натрия из цистозирры растворяется несколько быстрее, чем пищевой, а гидролизуется медленнее. Через 10 час наступал предел гидролиза. Примерно 50% исходного материала переходит в раствор в обоих случаях, но только 12—14% его гидролизуется.

Устойчивый к гидролизу остаток альгината после 10-часового гидролиза отмывался от кислоты, переводился в альгинат натрия и анализировался по ряду показателей (см. табл. 15). Как показал анализ, для продуктов гидролиза обоих альгинатов уменьшаются степень полимеризации, содержание альгиновых кислот и сорбционная способность по отношению к радиостронцию. Однако селективное поглощение стронция относительно кальция увеличивается примерно в 1,5 раза.

Фракционирование гидролизованного остатка проводилось на основании того факта, что альгинат с более высоким содержанием гулурановой кислоты менее растворим при низких рН. Действительно, исходный альгинат натрия из цистозирры полностью растворяется при рН 3,8, а пищевой — при рН 3,3. Частично гидролизованные альгинаты при таких рН растворяются соответственно только на 60—80%.

В нерастворимом остатке гидролизованного альгината в обоих случаях было более высокое содержание гулурановой кислоты по сравнению с исходным (60%), более высокая сорбционная способность по отношению к радиостронцию и лучшая селективность (в 1,5—2 раза) по отношению к стронцию. Степень полимеризации полученных альгинатов равна 10—20 (см. табл. 15).

Сочетание солянокислого гидролиза с кислотным фракционированием исследовалось только на пищевом альгинате натрия. 1%-ный раствор альгината в 0,4-н. соляной кислоте гидролизовался при 100° С в течение 20 час. Скорость растворения альгината в этом случае также была выше скорости его гидролиза (см. табл. 16). Через 20 час, когда достигался предел гидролиза (24,0%), в раствор переходил

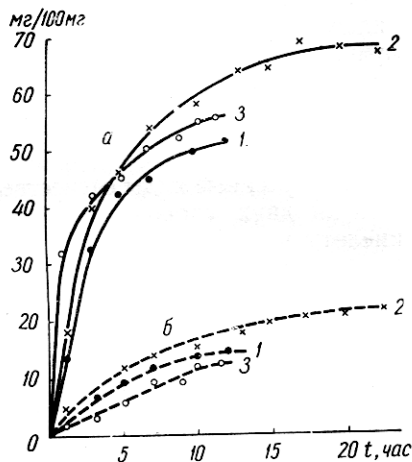


Рис. 27. Степень растворения и гидролиза альгинатов в щавелевой и соляной кислотах:

a — растворенное вещество; *б* — восстановительная способность гидролизата; 1 — пищевой альгинат натрия в 2-н. $H_2C_2O_4$; 2 — пищевой альгинат натрия в 0,4-н. HCl ; 3 — альгинат натрия цистозирры в 2-н. $H_2C_2O_4$.

дило до 68% исходного материала. Устойчивый к гидролизу остаток, как и в случае щавелевокислого гидролиза, характеризуется несколько более низкой сорбционной способностью к радиостронцию и меньшим содержанием альгиновых кислот. Степень полимеризации для этого материала равна 11. Селективное поглощение стронция относительно кальция в 2,5 раза выше, чем у исходного альгината. Путем осаждения кислотой при pH 3,3 получен нерастворимый при этих условиях остаток, который имел сорбционную способность к радиостронцию вдвое большую, чем у исходного материала, и в 3 раза лучшую селективность (см. табл. 15). Содержание гулуруновой кислоты в нем не определялось.

ВЫВОДЫ

1. Изученные виды отечественной альгиновой кислоты содержат остатки двух уруновых кислот, причем количество гулуруновой кислоты в них невысокое.

2. В результате солянокислого и щавелевокислого гидролиза альгинатов с последующим кислотным осаждением можно получить олигоуруниды с молекулярным весом 2000—4000 ($P_n = 10-20$) и лучшими сорбционными свойствами по отношению к радиостронцию. Продукты гидролиза альгинатов неоднородны, большая их часть обогащена маннуруновой кислотой, меньшая ($\sim 20\%$) — имеет высокое содержание гулуруновой кислоты.

3. Содержание гулуруновой кислоты в этих частично гидролизованных и фракционированных альгинатах было увеличено с 38—52 до 53—85%, т. е. на 10—30% по сравнению с исходными альгинатами.

Зарубежные исследователи выделяли олигоуруниды (Haug, Larsen, Smidsrød, 1966; Humphreys, 1967) с содержанием гулуруновой кислоты также на 10—20% выше, чем у исходного. Возможно, эта величина является пределом в данных условиях. Поэтому для получения более эффективных альгинатных препаратов, видимо, необходимо применить еще предварительный метод обогащения исходного альгината гулуруновой кислотой без понижения степени его полимеризации.

ГЛАВА V

СОДЕРЖАНИЕ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ И СТРОНЦИЯ В БУРЫХ ВОДОРОСЛЯХ В ПРИРОДНЫХ УСЛОВИЯХ

Альгиновая кислота, найденная в морских бурых водорослях, является по своей природе полисахаридом и естественным ионообменником. Считают, что альгиновая кислота в водорослях присутствует в виде смешанной соли со значительным содержанием кальция (Percival, McDowell, 1967).

В настоящее время в литературе накопился значительный материал, по которому можно судить о количественном содержании альгиновой кислоты в различных водорослях (Haug, 1964; Кизеветтер, Грюнер, Евтушенко, 1967) и о степени влияния тех или иных факторов на содержание в них альгиновой кислоты.

Показано, что для многих видов состав водорослей, в частности содержание различных полисахаридов, зависит от сезона года, места и глубины произрастания, стадии развития. Данные в большинстве случаев приводятся на сухой вес, так как исследования проводились в основном с точки зрения экономического использования водорослей.

Хотя водоросли и более однородны по своему строению, чем высшие наземные растения, наружные ткани слоевища могут иметь структуру, отличную от внутренних тканей. Значительная разветвленность некоторых видов водорослей также может создавать различия в биохимическом составе отдельных частей таллома. Такие различия были отмечены, например, между стволовой и периферийной частью таллома у ламинарий. В талломах *Laminaria saccharina* в возрасте около 7 месяцев возле пенька, т. е. в зоне активного роста, было около 3% маннитола (на сырой вес) и очень немного или совсем не отмечалось альгиновой кислоты и ламинарана. Выше на $\frac{1}{3}$ длины стебля маннитола уже содержалось около 6%, ламинарана — 2% и альгиновой кислоты — 2,5%. У вершины таллома в наиболее старой его части маннитола было 2%, ламинарана — 6% и альгиновой кислоты — 4%. В периферийных тканях таллома *Laminaria hyperborea* альгиновой кислоты содержится немного меньше, чем в стволовой.

Колебания в содержании различных полисахаридов, в частности альгиновой кислоты, определяемых в целых талломах водорослей, могут происходить вследствие различных индивидуальных соотношений между старыми и молодыми тканями.

Сходные зависимости состава и содержания различных полисахаридов, в том числе и альгиновой кислоты, от частей таллома были установлены для *Fucus vesiculosus* (Moss, 1948) и *Himanthalia elongata* (Jones, 1956), у которых аналогичным образом отмечалось более высокое содержание альгиновой кислоты в старых частях таллома.

Сезонные наблюдения за содержанием альгиновой кислоты у ламинарий (*Laminaria hyperborea*, *L. bigitata*, *L. saccharina*) показали, что величина отношения альгиновой кислоты к целлюлозе в сухом остатке водорослей уменьшается в период с апреля по сентябрь, в то время как процент сухого остатка в этот период увеличивается, что, вероятно, происходит за счет увеличения содержания ламинарана и маннитола (Larsen, Haug, 1961). Колебания в содержании альгиновой кислоты более значительны в периферийных молодых частях, чем в стеблях ламинарий, где рост замедлен.

При этом содержание альгиновой кислоты в водорослях, выраженное на сырой вес, является величиной одного порядка для раз-

ных водорослей и варьирует обычно между 6—8% для *Ascophyllum nodosum*, 5,5—7,0% для *L. digitata* и 4,0—6,0% для *L. hyperborea*.

Отмеченные сезонные колебания в содержании альгиновой кислоты в ламинариях, которые наблюдались при выражении в процентах на сухой вес, исчезали при пересчете на сырой вес. Это свидетельствует о том, что количество альгиновой кислоты в свежих ламинариях очень незначительно изменяется в течение года и что колебания в процентах на сухой вес объясняются изменением в содержании других соединений, вероятно, таких, как ламинаран или маннитол.

Колебания в содержании альгиновой кислоты в одном и том же виде водорослей связаны также с различиями условий произрастания. Так, *Sargassum tenerrimum*, собранный зимой в трех различных местах индийского побережья (Каррапа, Rao, Mody, 1962), содержал в одном случае 4,8% альгиновой кислоты, в другом — 10,0% и в третьем — 14,8%.

Весьма разнородные сведения имеются в литературе по содержанию альгиновой кислоты в нашей черноморской цистозире. По данным Зиновой (1935), в *Cystoseira barbata* содержатся лишь следы альгиновой кислоты, по данным Дудкина и Керцмана (1951), — 20,5%, по Серенкову и Пахомовой (1961), — 35,5% и Яценко (1963), — 38,0—44,8%. Возможно, такое видимое увеличение содержания альгиновой кислоты в цистозире со временем объясняется усовершенствованием методики ее количественного определения.

В отношении сезонных изменений в содержании альгиновой кислоты в цистозире также существуют разногласия. Яценко (1963) за период с апреля по август отмечает несколько повышенное ее содержание (42—45%) по сравнению с осенне-зимними месяцами (38—41%). В то же время Далев, Данчев и Лиджи (1957) для цистозир болгарского побережья Черного моря указывают на резкие четко, выраженные сезонные различия в ее содержании — 17% в зимне-весенний период и 44% в летне-осенний.

В отличие от других исследователей (Moss, 1948; Black, 1954; Jones, 1956) Яценко (1963) отмечает, хотя и очень незначительное, превышение содержания альгиновой кислоты в молодых веточках цистозир (43%) по сравнению с более старой стволовой частью (40%).

В связи с такими разноречивыми и весьма неполными сведениями относительно содержания альгиновой кислоты в водорослях Черного моря и отсутствием данных по общему содержанию альгиновой кислоты и стронция в бурых водорослях нами и были предприняты соответствующие исследования.

Изучалось содержание альгиновой кислоты и одновременно стронция в одних и тех же образцах различных черноморских бурых водорослей. Материал собирали с апреля по декабрь 1969 г. с одного и того же места в бухте Омега в районе Севастополя. Для анализа брали только те талломы, которые были оторваны от камней целиком, чтобы правильно подсчитать возраст. Веточки очи-

щали от макрообрастаний, промывали в чистой морской воде, затем в пресной, слегка обсушивали фильтровальной бумагой и взвешивали на технических весах для определения сырого веса. Потом водоросли высушивали на воздухе несколько дней до состояния хрупкости и снова взвешивали для определения коэффициента усушки.

Количественное определение содержания альгиновой кислоты проводили по методу обратного титрования (Кизеветтер, Грюнер, Евтушенко, 1967). Водоросли мелко нарезали, брали навески по 500 мг, заливали 5%-ной соляной кислотой на сутки, затем тщательно отмывали их от остатков кислоты (проверяя фильтрат по метилоранжу) и заливали 0,1-н. раствором NaOH. Титрование проводили на рН-метре ЛПУ-01. Средняя квадратичная ошибка определения не превышала $\pm 1,3\%$.

Содержание стронция в водорослях определяли методом добавок на пламенном фотометре УМФ-1500 (Бачурин, Кулебакина, Поликарпов, 1967).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Результаты анализов по определению содержания альгиновой кислоты (рис. 28) в водорослях показали, что исследованные водоросли по уменьшающемуся в них количеству альгиновой кислоты располагаются так: *Cystoseira bosphorica* ($37,8 \pm 1,0$ и $8,7 \pm 0,1$) и *C. barbata* ($37,7 \pm 0,8$ и $7,8 \pm 0,1$), *Dyctiota fasciola* ($30,4 \pm 0,2$ и $4,4 \pm 0,1$), *Cladostephus verticellatus* ($26,0 \pm 0,3$ и $4,0 \pm 0,1$) и *Padina pavonia* ($18,3 \pm 0,2$ и $2,2 \pm 0,1$) — в процентах на сухой и на сырой вес соответственно.

В то же время при сравнении между собой этих водорослей по содержанию в них стронция выявляется, что *Padina pavonia* содержит больше стронция, чем другие водоросли. *C. barbata*, *C. bosphorica* и *Dyctiota fasciola* занимают промежуточное положение ($200\text{—}300$ мг/кг сырого веса), а *Cladostephus verticellatus* содержит меньше всего стронция (170 мг/кг сырого веса).

Таким образом, общее содержание стронция в разных видах бурых водорослей не коррелирует с общим содержанием в них альгиновой кислоты. Вполне возможно, что в этих водорослях альгиновая кислота по своему составу неодинакова, что и определяет различия в связывании водорослями стронция. Такой вывод можно сделать с большим основанием, если вспомнить данные работы Хауга (Haug, 1964)

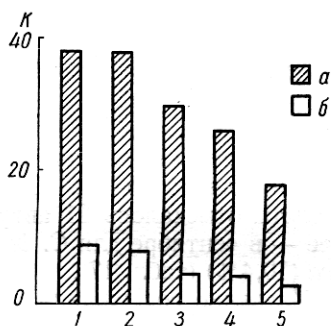


Рис. 28. Коэффициенты накопления альгиновой кислоты некоторыми бурыми водорослями Черного моря:

1 — *Cystoseira bosphorica*; 2 — *C. barbata*; 3 — *Dyctiota fasciola*; 4 — *Cladostephus verticellatus*; 5 — *Padina pavonia*; а — на сырой вес, б — на сухой вес.

по различиям в соотношении *l*-гулуруновой и *d*-маннуруновой кислот в альгиновой кислоте разных водорослей и даже разных частей их таллома. Чем больше в альгиновой кислоте содержится *l*-гулуруновой кислоты, тем больше она связывает стронция, кальция, магния (Haug, Smidsrød, 1967).

Определение содержания альгиновой кислоты в двух близких видах цистозир (*C. barbata* и *C. bosphorica*) показало, что между ними нет различий в общем содержании альгиновой кислоты как на

Таблица 17

Содержание альгиновой кислоты в *Cystoseira barbata* и *Cystoseira bosphorica* (в %)

Дата исследования	<i>C. barbata</i>		<i>C. bosphorica</i>	
	на сухой вес	на сырой вес	на сухой вес	на сырой вес
17.IV 1969	37,9±0,2	7,9±0,1	37,2±0,4	10,4±0,1
19.V 1969	35,3±0,4	7,4±0,1	37,7±0,5	9,4±0,1
24.VI 1969	35,3±1,2	8,3±0,1	31,9±1,1	10,1±0,1
27.VII 1969	36,9±1,0	7,9±0,1	35,3±0,5	7,9±0,1
21.VIII 1969	35,5±0,6	6,5±0,1	37,9±0,7	6,6±0,1
21.IX 1969	36,9±0,3	10,0±0,1	38,9±0,6	10,1±0,1
16.X 1969	34,7±0,7	7,1±0,1	40,1±0,2	8,0±0,1
20.XI 1969	40,4±0,4	7,6±0,1	42,3±0,2	7,5±0,1
Среднее за год	37,7±0,8	7,8±0,1	37,8±1,0	8,7±0,1

сырой вес ($37,7 \pm 0,8\%$ и $37,8 \pm 1,0\%$), так и на сухой вес ($7,8 \pm 0,1\%$ и $8,7 \pm 0,1\%$) соответственно для обоих видов (табл. 17). Заметных различий в содержании альгиновой кислоты в обоих видах цистозир в зависимости от сезона не обнаружено. Так, в период с апреля по ноябрь 1969 г. наименьшее содержание альгиновой кислоты отмечалось 21 августа (6,5 и 6,6% на сырой вес) наибольшее — в сентябре для *C. barbata* (10,0%) и в апреле для *C. bosphorica* (10,4%) (табл. 17).

Изучение содержания альгиновой кислоты в цистозире с учетом возраста таллома (табл. 18 и 19) также не выявило существенных различий. Возраст определялся по методике, разработанной А. А. Калугиной-Гутник в лаборатории фитобентоса ИнБЮМ. Метод основан на том, что цистозира в Черном море растет непрерывно круглый год и в среднем дает по одной веточке каждый месяц. На основном стволіке подсчитывали боковые веточки и пеньки (на *C. bosphorica* — бугорки), оставшиеся после отмирания отживших веточек, их число делили на 12, что давало возраст в годах. Максимальные абсолютные различия по содержанию альгиновой кислоты между веточками разного возраста составили $\pm 6\%$. Поскольку содержание альгиновой кислоты в цистозире в зависимости от возраста определялось на отдельных талломах (веточки не объединялись), то практически колебания в содержании альгиновой кислоты в данном случае можно отнести за счет биологической вариабельности, а не возрастных изменений.

Таблица 18

Содержание альгиновой кислоты в талломах *Cystoseira barbata* разного возраста

Возраст	Влажность проб, %	Содержание, %	
		на сухой вес	на сырой вес
Июнь 1969 г.			
1 год 2 мес.	16,5	38,9±0,5	10,1±0,1
2 года	17,5	35,1±0,5	7,9±0,1
3 года	14,8	30,9±0,3	6,5±0,1
3 года 5 мес.	16,9	36,3±0,1	9,3±0,1
3 года 8 мес.	14,0	37,4±0,5	10,1±0,1
5 лет	15,5	33,2±1,2	5,9±0,1
Среднее		35,3±1,2	8,3±0,1

Июль 1969 г.

1 год	16,5	$37,4 \pm 0,1$	$6,9 \pm 0,1$
3 года 9 мес.	14,3	$37,2 \pm 0,4$	$9,6 \pm 0,1$
4 года 8 мес.	15,2	$33,6 \pm 0,2$	$7,2 \pm 0,1$
6 лет 5 мес.	12,8	$35,5 \pm 0,1$	$7,7 \pm 0,1$
Среднее		$36,9 \pm 1,0$	$7,9 \pm 0,1$

Таблица 19

Содержание альгиновой кислоты в талломах *Cystoseira bosphorica* разного возраста

Возраст	Влажность, %	Содержание, %	
		на сухой вес	на сырой вес
Июнь 1969 г.			
4 года	15,0	32,3±0,6	9,7±0,1
7 лет 5 мес.	18,4	33,6±0,0	10,2±0,1
10 лет	15,2	30,9±1,3	10,4±0,1
Среднее		31,9±1,1	10,1±0,1

Июль 1969 г.

1 год 2 мес.	6,7	$33,7 \pm 0,0$	$7,7 \pm 0,1$
1 год 5 мес.	8,5	$34,5 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,1$
1 год 7 мес.	8,5	$34,0 \pm 0,4$	$7,8 \pm 0,1$
2 года	14,0	$36,5 \pm 0,0$	$7,9 \pm 0,1$
2 года 1 мес.	12,7	$34,3 \pm 0,6$	$8,2 \pm 0,1$
2 года 5 мес.	15,3	$36,2 \pm 0,3$	$7,9 \pm 0,1$
2 года 8 мес.	12,8	$34,0 \pm 0,3$	$8,5 \pm 0,1$
3 года	16,1	$35,5 \pm 0,7$	$7,7 \pm 0,1$
6 лет 5 мес.	16,4	$38,6 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,1$
Среднее		$35,3 \pm 0,5$	$7,9 \pm 0,1$

Таким образом, отсутствие различий в содержании альгиновой кислоты между двумя близкими видами цистозир (C. barbata и C. bosphorica), а также отсутствие возрастных различий облегчает

Таблица 20

Содержание альгиновой кислоты в разных частях таллома цистозир в октябре 1969 г. (в %)

Часть таллома	<i>Cystoseira barbata</i>		<i>Cystoseira bosphorica</i>	
	на сухой вес	на сырой вес	на сухой вес	на сырой вес
Веточки	37,4 ± 0,1	4,9 ± 0,1	37,4 ± 0,1	6,9 ± 0,1
Стволики	35,7 ± 0,4	9,8 ± 0,1	33,0 ± 0,1	8,6 ± 0,1
Целиком	34,7 ± 0,7	7,1 ± 0,1	40,2 ± 0,2	8,0 ± 0,1

подход к вопросу добычи цистозир с целью получения из нее альгиновой кислоты.

Специальный анализ по определению содержания альгиновой кислоты в веточках (молодые части таллома) и стволиках (старая часть таллома) октябрьских проб C. barbata и C. bosphorica (табл. 20)

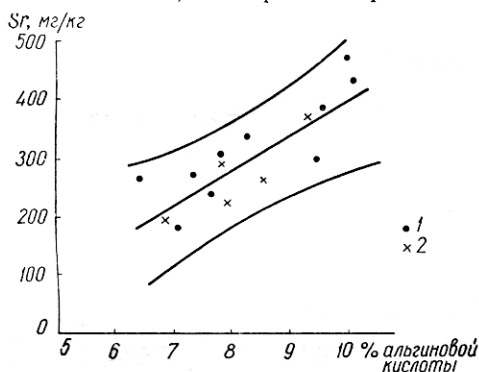


Рис. 29. Корреляция между содержанием альгиновой кислоты и стронция в цистозире (на сырой вес):

1 — *Cystoseira barbata*; 2 — *C. bosphorica*.

показал, что при определении на сухой вес эти части таллома по содержанию альгиновой кислоты существенно не отличаются друг от друга (37,4% и 33,0 — 35,7% соответственно в веточках и стволиках), что согласуется с указаниями Яценко (1963) о незначительном превышении содержания альгиновой кислоты в веточках цистозир в пересчете на сухой вес. При пересчете на сырой вес получается, что в веточках цистозир альгиновой кислоты содержится меньше, чем в стволиках (соответственно 4,9—6,9% и 8,6—9,8%). Это согласуется с нашими данными по накоплению цистозирой стронция — для стволиков коэффициенты накопления составляют 86, а для веточек — 41 (Кулебакина, Поликарпов, 1967).

Исследования, проведенные другими авторами (Moss, 1948; Black, 1954; Jones, 1956; Larsen, Naug, 1961), также подтверждают, что в старых частях таллома альгиновой кислоты содержится больше, чем в молодых. Итак, различия между отдельными анализами по определению количества альгиновой кислоты в цистозире могут определяться различиями в соотношении старых и новых частей таллома водоросли в пробах.

Исходя из того, что с биологической точки зрения наиболее правильным для характеристики гидробионта является выражение содержания в нем того или иного соединения на основании сырого веса, сравнение содержания альгиновой кислоты и стронция в двух видах цистозиры проводилось именно таким путем (на сырой вес). Из приведенных данных по содержанию альгиновой кислоты и стронция в цистозире (рис. 29) видно, что между этими величинами наблюдается прямая корреляция; чем больше альгиновой кислоты, тем больше стронция (коэффициент корреляции $r = 0,82$).

На основании изложенного можно сделать заключение, что, поскольку свойства альгиновой кислоты в обоих видах цистозиры, вероятнее всего, одинаковы (вследствие чего они не различаются по накоплению стронция), увеличение количества стронция определяется именно увеличением содержания альгиновой кислоты, которое является в цистозире видовым признаком с небольшими индивидуальными колебаниями.

ВЫВОДЫ

1. У изученных пяти видов водорослей не обнаружено корреляции между рядами величин концентраций в них альгиновой кислоты и стронция. Так, *Padina pavonia* содержит наименьшее количество альгиновой кислоты, но наибольшее стронция. Оба вида цистозиры наиболее богаты альгиновой кислотой, однако по концентрации стронция занимают «среднее» положение среди других видов водорослей.

2. Два вида цистозиры в Черном море (*C. barbata* и *C. bosphorica*) не отличаются между собой по содержанию альгиновой кислоты и стронция.

3. Не отмечено сезонных (апрель — ноябрь) и возрастных (для целых талломов) изменений в содержании альгиновой кислоты в цистозире.

4. Для черноморской цистозиры (*C. barbata*, *C. bosphorica*) отмечается прямая корреляция между общим содержанием альгиновой кислоты и стронция.

ГЛАВА VI

КОНЦЕНТРАЦИЯ СТРОНЦИЯ-90 И АЛЬГИНОВЫХ КИСЛОТ В ДЕТРИТЕ ЦИСТОЗИРЫ

При изучении процессов концентрирования стронция-90 живыми и разлагающимися морскими растениями было обнаружено, что он легко извлекается из морской воды не только живыми, но и мертвыми бурыми водорослями. Высказано предположение, что процессы извлечения этого элемента из морской воды связаны со

структурами, которые при гибели организмов разрушаются не сразу (Поликарпов, 1967). Что представляют собой эти структуры?

В литературе рассматривался вопрос о роли полисахаридов живых водорослей (альгиновых кислот) в извлечении стронция-90 из морской воды (Naug, 1964). Работ по исследованию причин концентрирования его мертвыми растениями, по имеющимся у нас сведениям, очень мало (Баранова-Рындина, Поликарпов, 1969). В связи с

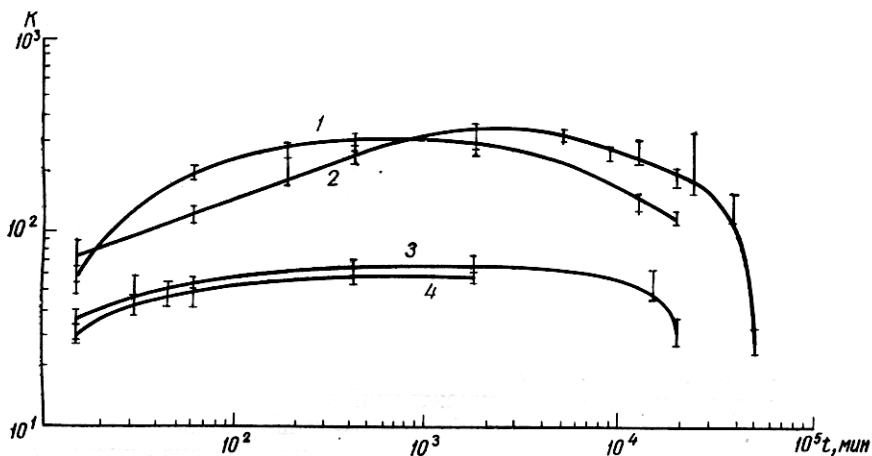


Рис. 30. Изменение коэффициентов накопления (на сухой вес) стронция-90 в живых и убитых водорослях *Cystoseira barbata* в процессе образования детрита: 1, 2 — убитые и живые водоросли; 3, 4 — убитые и живые водоросли, предварительно обработанные кислотой.

этим мы попытались выяснить значение альгиновых кислот в извлечении этого радионуклида морской водорослью цистозирой в процессе ее разложения.

В настоящей работе экспериментально исследовалось накопление и фиксация стронция-90 живыми убитыми и разлагающимися талломами цистозир, а также альгиновыми кислотами с водорослевыми компонентами. Содержание альгиновых кислот определялось в живых гидрофитах и их детрите. Опыты проводились в четырех вариантах и двух повторностях.

Живые организмы в количестве 130 г вносили в аквариумы с 8 л отфильтрованной морской воды и концентрацией стронция-90 10^{-5} кюри/л. Через определенные промежутки времени из них отбирали пробы воды и организмов. Полученные пробы высушивали до постоянного веса при температуре 100—105° С, а затем из этого материала готовили пробы в алюминиевых тарелочках для радиометрических измерений. Вес навесок не превышал 8 мг/см². Все радиометрические измерения проводили на установке типа Б-4 со счетчиком СБТ-13. Радиоактивность проб определяли после установления равновесия стронция-90 с иттрием-90. Относительная ошибка измерений не превышала 5%. При обработке результатов измере-

ний использовали методы математической статистики. Оценка того или иного параметра производилась с точностью, соответствующей доверительной вероятности 0,95.

Обработанные в автоклаве АВ-2 водоросли (в течение 30 мин при давлении 1 атм) промывали дистиллированной водой и помещали в сосуды с активной морской водой. Через определенные интервалы

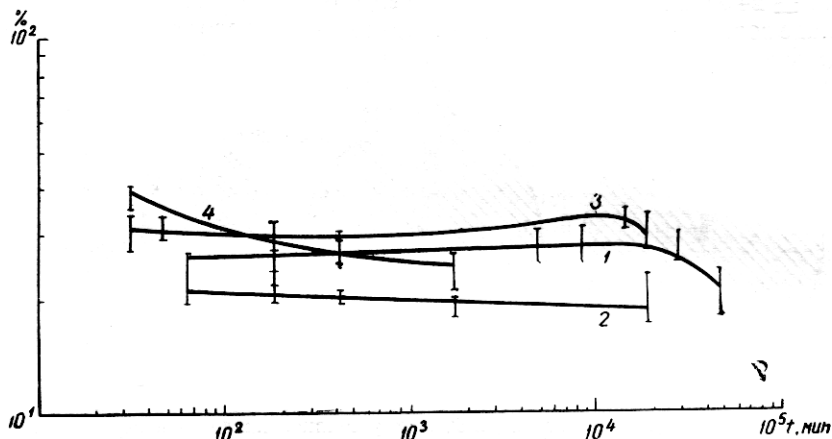


Рис. 31. Изменение содержания альгиновых кислот (в %) в живых и убитых водорослях *Cystoseira barbata* в процессе образования детрита: 1, 2 — живые и убитые водоросли; 3, 4 — убитые и живые водоросли, предварительно обработанные кислотой.

времени из них брали пробы организмов и воды и обрабатывали по описанной выше методике.

Высушенные живые и обработанные в автоклаве активные водоросли помещали в 0,15-н. раствор соляной кислоты при температуре 20° С на 36 час, отмывали дистиллированной водой до нейтральной реакции, после чего помещали в активную морскую воду. Дальнейшая схема проведения эксперимента существенно не отличалась от описанной ранее.

Количественное определение альгиновых кислот в пробах производили методом обратного титрования (Кизеветтер, Грюнер, Евтушенко, 1967) с предварительной обработкой 0,15-н. раствора соляной кислоты при температуре 20° С в течение 36 час. Растворы кислот, а также компоненты водорослей, нерастворимые в 0,1-н. растворе едкого натра (т. е. остающиеся после определения альгиновых кислот), анализировали на содержание в них стронция-90 (рис. 30—32).

На рис. 31 показано изменение коэффициентов накопления радиостронция в живых, убитых и разлагающихся водорослях, а также альгиновых кислотах, содержащих водорослевые компоненты. Из рисунка видно, что процесс накопления стронция-90 заканчивался довольно быстро, достигая максимума к 1—3-м суткам. При после-

дующем интенсивном разложении водорослей и их остатков отмечалось снижение коэффициентов накопления, т. е. увеличивалось выделение радиостронция в окружающую среду. Живые и обработанные в автоклаве водоросли в начале эксперимента имели сходные коэффициенты накопления стронция-90; максимальное количество извлекаемого ими радионуклида соответственно равно 321 ± 8 и 264 ± 24 ед. в пересчете на сухой вес. Живые и обработанные в автоклаве водоросли, прошедшие предварительную обработку 0,15-н. рас-

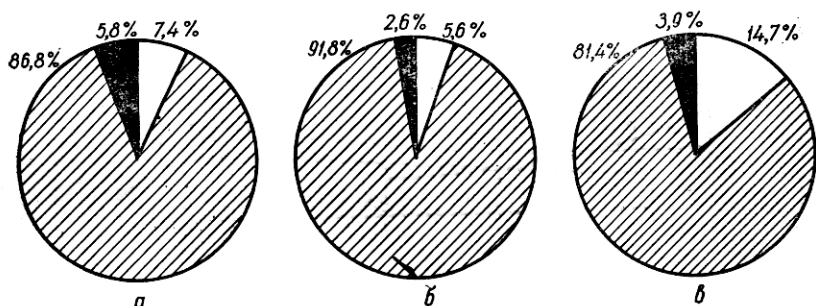


Рис. 32. Распределение стронция-90 между соляной кислотой и нерастворимым в 0,1-н. растворе NaOH остатками живых (а), убитых водорослей без предварительной (б) и с предварительной (в) обработкой кислотой. Заштрихованная зона — доля стронция-90, десорбированного кислотой; темная — доля стронция-90, сорбированного нерастворимым остатком; светлая зона — доля стронция-90, перешедшего в раствор щелочи и сорбированного на стенках сосудов.

твором соляной кислоты (точнее альгиновые кислоты с водорослевыми компонентами), наиболее слабо извлекали радиостронций из морской воды. Их максимальные коэффициенты накопления стронция-90 также очень близки между собой. Они в 3—5 раз меньше по сравнению с коэффициентами необработанных в кислоте водорослей. Это, по-видимому, связано с изменением физико-химических свойств альгиновых кислот в результате предварительной их обработки.

Первоначальное содержание альгиновых кислот (рис. 31) во всех образцах сходно. Значительного уменьшения их содержания к концу эксперимента при разложении цистозирры не наблюдалось.

Десорбция стронция-90 раствором соляной кислоты из активных водорослей (рис. 32) свидетельствует о том, что значительная часть радиостронция (81,4—91,5%) связана с соединениями, которые способны обменивать металлы на ионы водорода или переходить в раствор при обработке слабым раствором соляной кислоты (ламинаран, фукоидан, маннит и др.). Нерастворимые в 0,1-н. растворе едкого натра компоненты водорослей и продукты их разложения хотя и накапливают стронций-90, но доля их в концентрировании стронция-90 из окружающей среды незначительна и составляет 3—6% общего накопления его водорослями (в пересчете на сухой вес).

ВЫВОДЫ

1. Несмотря на сходное содержание альгиновых кислот в водорослях *Cystoseira barbata* и в компонентах их талломов (полученных обработкой водорослей слабым раствором соляной кислоты), наблюдается различие коэффициентов накопления в них стронция-90. Это, по-видимому, связано с изменением физико-химических свойств альгиновых кислот при предварительной обработке растений.

2. Резкое уменьшение коэффициентов накопления стронция-90 не сопровождается значительным уменьшением количества альгиновых кислот.

3. Большая часть стронция-90 (81,4—91,5%) накапливается цистозирой, по-видимому, посредством соединений, которые обменивают свои катионы на ионы водорода или переходят в раствор при обработке образцов слабым раствором соляной кислоты.

4. Роль нерастворимых в 0,1-н. растворе едкого натра компонентов водорослей в извлечении стронция-90 незначительна — 3—6% общего количества стронция-90, поглощенного живой водорослью или продуктами ее разложения.

ГЛАВА VII

АЛЬГИНОВАЯ КИСЛОТА И МЕХАНИЗМ ФИКСАЦИИ РАДИОНУКЛИДОВ БУРЫМИ ВОДОРΟΣЛЯМИ

Альгиновая кислота входит в группу веществ, называемых обычно растительными гуминами, или слизями (Haug, 1964). Полагали, что она находится только в стенках бурых водорослей (Барашков, 1963). Однако в связи с появлением работ по изучению расположения и роли альгинатов в водорослях возникла другая точка зрения, что альгиновая кислота и альгинаты находятся в основном в межклеточном веществе, но при этом не исключена возможность пребывания их и в стенках клеток (Beardseth, 1966).

Многими исследователями установлено, что альгиновая кислота входит в структуру водоросли в виде солей двухвалентных металлов (Haug, 1964) и что альгинаты связаны с различными катионами в разных частях растения (Beardseth, 1966). Бердсет отмечает, что альгинаты, подобно другим веществам, из которых состоят живые организмы, имеют определенный цикл развития — возникновение, рост, старение и исчезновение. Стадии этого развития пока мало изучены.

Известно, что альгиновая кислота и альгинаты достаточно устойчивы к сильным внешним воздействиям. Так, гидролиз ее кислотой или водой даже при повышенном давлении никогда не доходит до конца (Барашков, 1963).

Хауг и Ларсен (Haug a. Larsen, 1965), изучая строение альгиновой кислоты частичным кислотным гидролизом, пришли к выводу, что около 70% исследуемого альгината не гидролизуются и что

это, возможно, связано с его строением. Предполагается, что макромолекула альгиновой кислоты имеет вид цепочки, в которой структурные единицы чередуются между собой и одни из них способны гидролизаться, а другие — устойчивы к внешним воздействиям.

Известно, что альгиновая кислота нерастворима в воде при $pH < 3,5$, а при $pH > 3,5$ растворимость ее увеличивается, но при этом установлено (Haug, 1964), что альгиновая кислота как бы разделяется на две фракции, одна из которых растворима, а другая — растворима лишь при определенных условиях. Кроме того, нужно учитывать и соотношение *d*-маннуриновой и *l*-гулуриновой кислот в самом препарате. Это же соотношение следует иметь в виду при изучении связывания альгиновой кислотой ряда химических элементов. Хауг и Смидсруд (Haug, 1959, 1961; Haug, Smidsrud, 1967, 1968) отмечают, что ионообменные свойства альгиновой кислоты зависят от содержания в ней уриновых кислот. Бóльшее количество гулуриновой кислоты в препарате обуславливает и бóльшую сорбционную способность альгината. Ионообменные свойства альгиновой кислоты и альгинатов нашли широкое применение в медицине, в частности для предотвращения усвоения организмом радиостронция (Hesp, Ramsbottom, 1965; Долматова и Пантелеева, 1968).

Ранее один из авторов данной монографии (Поликарпов, 1967) при изучении сорбционных свойств различных морских бурых водорослей обратил внимание на то, что черноморская водоросль *Cystoseira barbata* способна накапливать радиостронций и после прекращения процессов жизнедеятельности. Было высказано предположение о существовании в самом растении какого-то довольно устойчивого механизма, который ответственен за процесс обмена стронция и сохраняет свои свойства и после гибели водоросли.

Каков это механизм и какой структуре или группе структур в водоросли отдать предпочтение при его поиске?

Недавно Д. Д. Баранова-Рындина и Г. Г. Поликарпов (1969) высказали мнение о том, что сравнительно высокие коэффициенты накопления стронция-90 убитой и живой водорослью *Cystoseira barbata* можно попытаться связать с содержанием в ней альгиновой кислоты.

Все отмеченные выше замечательные свойства альгиновой кислоты и то обстоятельство, что содержание ее в бурых водорослях весьма высокое (11—40% сухого веса растения, а иногда и выше) (Барашков, 1963), позволили нам остановить выбор на ней в качестве объекта исследования. Мы исследовали альгиновую кислоту производства Gee Lawson, Chemicals, LTD, London, England и радионуклиды цезий-137, стронций-90, цинк-65, церий-144 и таллий-204. Содержание уриновых кислот в исследуемом препарате нами не определялось.

Морскую воду выдерживали 4—5 месяцев, стерилизовали и фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,1 мк. Посуду для опытов стерилизовали в течение 2 час сухим жаром в сушильном шкафу при температуре 165° С. Для предотвращения воз-

можно бактериального загрязнения вторично в морскую воду добавляли NaF (до концентрации 0,03 г/л). С этой же целью подобную концентрацию NaF использовали (Haug, Smidsrød, 1968) при изучении физических свойств альгинатов.

Таблица 21

Коэффициенты накопления стронция-90 и церия-144 альгиновой кислотой и их статистические параметры

Время, мин	pH 2,5			pH 1,9		
	$\bar{X}_t$	$t_{\alpha} O_x$	σ	$\bar{X}_t$	$t_{\alpha} O_x$	σ
Стронций-90						
15	—	—	—	105	10	191
30	99	11	151	123	11	309
60	101	11	221	115	21	432
120	112	14	410	125	17	477
240	96	10	228	100	9	207
480	95	14	465	101	12	293
1920	100	12	296	108	15	419
5100	106	8	151	108	15	423
Средние значения	$\bar{X}^* = 101$	$t_{\alpha} O_x^* = 5$	$\sigma^* = 35$	$\bar{X}^{**} = 111$	$t_{\alpha} O_x^{**} = 8$	$\sigma^{**} = 86$

Церий-144

60	528	104	24 822	428	63	9448
120	519	120	32 831	458	34	2745
240	557	158	57 224	462	53	9448
480	522	134	52 735	406	56	7465
1920	537	112	29 898	391	55	2745
5100	550	121	34 336	474	57	7815
Средние значения	$\bar{X}^+ = 535$	$t_{\alpha} O_x^+ = 18$	$\sigma^+ = 237$	$\bar{X}^{++} = 436$	$t_{\alpha} O_x^{++} = 39$	$\sigma^{++} = 1118$

Примечание. pH и $\bar{X}_t$ — коэффициенты накопления, взяты на равновесном участке кривой (рис. 33 и 34); $t_{\alpha} O_x$ — доверительный интервал; σ — дисперсия;

$\bar{X}^*$ и $\bar{X}^{**}$, $\bar{X}^+$ и $\bar{X}^{++}$ — достоверное отличие этих величин ($P \leq 0,05$); $\bar{X}_t = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$

где $n = 12$ (в наших опытах).

Первоначальная концентрация радиоактивных растворов составляла 10^{-8} кюри/мл, растворы объемом 70 мл выдерживали 1—2 суток в колбах, куда потом вносили альгиновую кислоту, порошок которой предварительно просеивали через сито с диаметром отверстий 67—88 мк. Для более полного перемешивания альгиновой кислоты с радиоактивным раствором колбы устанавливали на шутель-аппарат и на протяжении всего опыта их встряхивали. Через

15 и 30 мин, а также через 2, 4, 8, 32 и 85 час отбирали пробы альгиновой кислоты и морской воды на анализ. Для каждого радионуклида опыт проводили в трех параллельных колбах. Из каждой колбы отбирали 5 мл суспензии, которую затем центрифугировали. Воду над осадком анализировали на содержание радионуклидов, а осадок (с целью выведения радионуклида, осевшего на его поверхности и

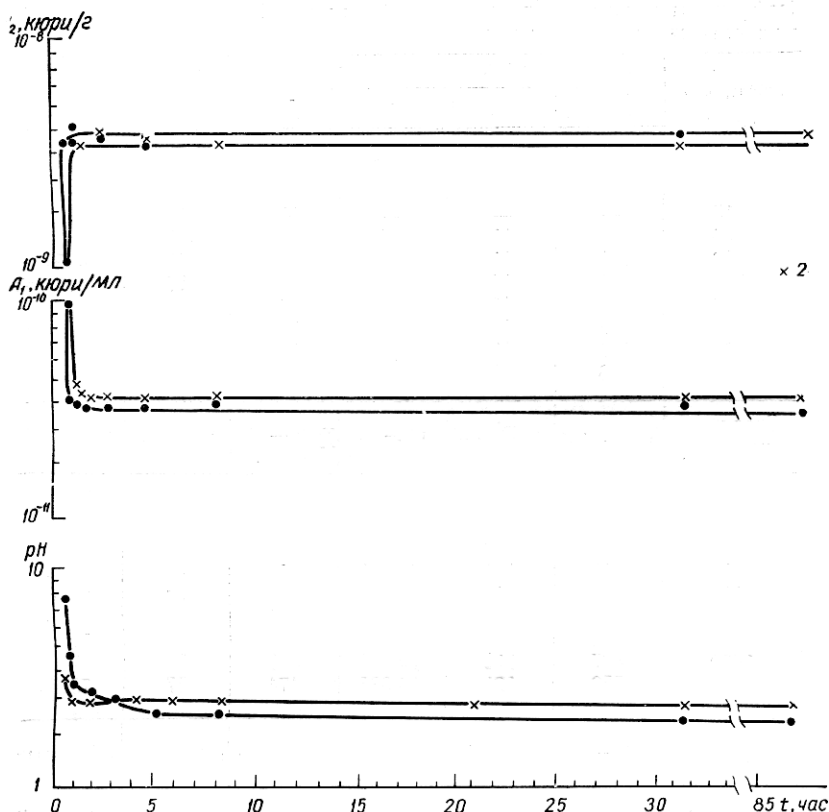


Рис. 33. Поступление стронция-90 в альгиновую кислоту из морской воды:
1 — начальное pH 3,4; 2 — начальное pH 7,4.

не включенного в структуру альгиновой кислоты) дважды промывали фильтрованной водой. После центрифугирования воду над осадком сливали, а осадок высушивали в сушильном шкафу при температуре 105°C . Осадок, полученный в каждый определенный момент времени, разделяли на 12 навесок. Пробы воды высушивали под инфракрасной лампой.

Радиометрические измерения проб со стронцием-90, церием-144, а также таллием-204 проводили на установке Б-3 с торцовым счетчиком СБТ-13 в свинцовой защите, а проб с цезием-137 и цинком-65 —

на установке ААДО-1 с датчиком УСД-1 (кристалл NaJ/Tl (40×40), ФЭУ-13). При этом учитывалось самопоглощение излучения в пробах. Активность проб со стронцием-90 определялась после достижения равновесия стронция-90 с дочерним иттрием-90. Полученные данные обрабатывались статистически (табл. 21). Показатель pH морской воды доводили до 3,8 и 7,4, т. е. таких величин, которые встречаются в клетках водорослей (Hampson, 1967).

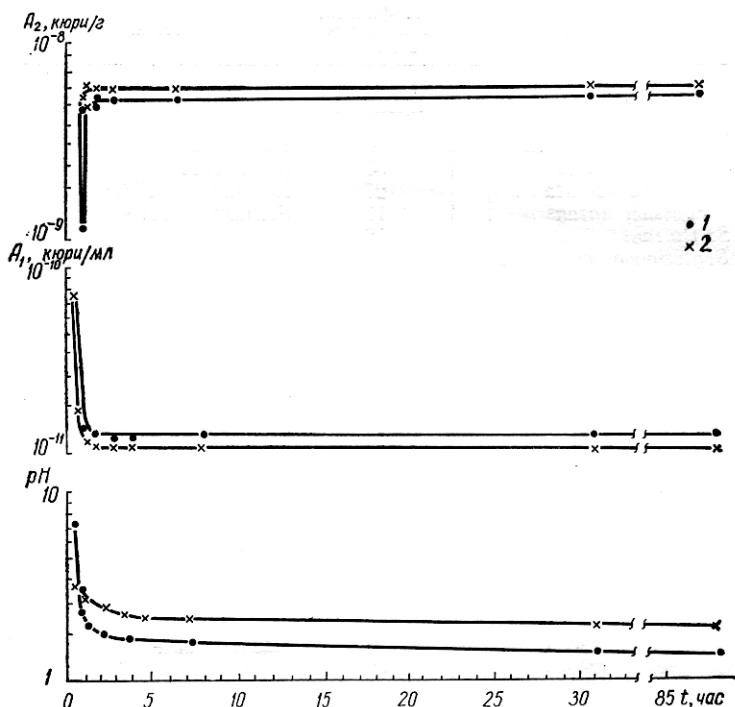


Рис. 34. Поступление церия-144 в альгиновую кислоту из морской воды.
Обозначения такие же, как на рис. 33.

Для начальных условий при внесении альгиновой кислоты в морскую воду в течение 15—30 мин происходит резкое изменение pH до 2,7—2,8, после чего он изменяется очень мало (рис. 33, 34). При таких условиях альгиновая кислота не накапливает цезия, цинка и таллия. Радиостронций накапливается до равновесного состояния через 15—30 мин после начала опыта (рис. 33), радиоцерий — в течение часа (рис. 34). Коэффициенты накопления (отношение концентрации радионуклида в объекте к его концентрации в воде) стронция-90 достигают порядка 100 и церия-144 — около 500 единиц.

Как видно из результатов эксперимента, альгиновая кислота является концентратором некоторых радионуклидов из морской

воды. При этом установлены достоверные отличия в коэффициентах накопления, полученных при разных рН на равновесном участке кривой накопления. Из рис. 33 и 34 и табл. 22 видно, что коэффи-

Таблица 22

Коэффициенты накопления радионуклидов альгиновой кислотой и бурыми водорослями

Объект	Коэффициент накопления в опытах	Источник
--------	---------------------------------	----------

Цезий-137

Альгиновая кислота	0	Наши данные
<i>Fucus vesiculosus</i>	30	Scott, 1954
<i>Cystoseira barbata</i>	27	Поликарпов, 1961а, б
<i>Sargassum natans</i>	10	Polikarpov, 1966
<i>S. fluitans</i>	12	То же
<i>Scytosiphon lomentaria</i>	2	Hiyama, Shimizu, 1964

Стронций-90

Альгиновая кислота	100	Наши данные
<i>Laminaria digitata</i>	14	Spooner, 1949
<i>Ascophyllum nodosum</i>	22	То же
<i>Dictyota fasciola</i>	18	Поликарпов, 1960, 1961а
<i>Padina pavonia</i>	19	То же
<i>Fucus serratus</i>	40	Spooner, 1949
<i>F. vesiculosus</i>	22	То же
<i>Cystoseira barbata</i>	40	Поликарпов, 1960, 1961а, 1963
<i>Sargassum fluitans</i>	35	Polikarpov, 1966

Цинк-65

Альгиновая кислота	0	Наши данные
<i>Cystoseira barbata</i>	186	Поликарпов, 1963

Церий-144

Альгиновая кислота	500	Наши данные
<i>Cystoseira barbata</i>	350	Поликарпов, 1960, 1961а

Таллий-204

Альгиновая кислота	0	Наши данные
--------------------	---	-------------

Примечание. Коэффициенты накопления для альгиновой кислоты рассчитывались на сухой вес, для водорослей — на живой вес.

циенты накопления стронция-90 и церия-144 альгиновой кислотой выше при более высоких рН. Насколько это справедливо для большого набора разных рН, покажут только дальнейшие исследования, но уже сейчас полученные данные позволяют надеяться, что, варьируя рН морской воды, из нее с помощью альгиновой кислоты можно извлекать стронций-90 и церий-144. При этом, по-видимому, можно

будет использовать один и тот же препарат альгиновой кислоты, поскольку она способна хорошо накапливать и выводить радионуклиды (рис. 35, 36).

Опыты по выведению стронция-90 и церия-144 из альгиновой кислоты в морскую воду проводились с целью выяснения прочности фиксации радионуклидов альгиновой кислотой. Для этого альгиновую кислоту с включенным в ее структуру соответствующим радионуклидом помещали в фильтрованную через мембранные фильтры № 2 морскую воду, не содержащую радионуклидов. Суспензию встряхивали на протяжении всего опыта. Через 15, 30 мин, 1, 2, 5 и 9 час суспензию центрифугировали, часть осадка отбирали на анализ, а оставшуюся часть помещали в свежую фильтрованную морскую воду. Активность в пробах определяли по описанной выше методике. Результаты обрабатывались статистически (табл. 23, рис. 35, 36).

Опыты по выведению стронция-90 и церия-144 альгиновой кислотой в морскую воду дают также хорошую сопоставимость наших результатов и результатов, полученных

Г. Г. Поликарповым и В. С. Теном (Поликарпов, Тен, 1962) по выведению стронция-90 из *Cystoseira barbata*. Отмечается такой же вид кривой, правда с несколько иным наклоном, чем у *Cystoseira barbata*, но полного совпадения ожидать трудно.

Хауг и Смидсруд (Haug a. Smidsrød, 1967) в результате исследований сорбции кальция, магния и стронция альгиновой кислотой из солевых растворов и содержания этих же элементов в морских бурых водорослях пришли к выводу, что высокой концентрации этих элементов водоросли (североморские) обязаны ионному обмену, происходящему между альгиновой кислотой водорослей и химическими элементами, находящимися в морской воде.

Водоросль состоит не только из одной альгиновой кислоты, в ее состав входит много других компонентов. Возможно, одни из них играют большую, другие — меньшую роль, но каков вклад каждого из компонентов в перенос радионуклидов в структуру водоросли, как долго они могут функционировать и от чего зависит их существование — сказать пока очень трудно.

Таблица 23
Статистическая обработка результатов
по выведению стронция-90 и церия-144
альгиновой кислотой в морскую воду

Экспозиция, мин	Содержание радионуклидов в альгиновой кислоте, %			
	Стронций-90		Церий-144	
	$\bar{X}_i$	$t_{\alpha} O_x$	$\bar{X}_i$	$t_{\alpha} O_x$
0	100,0	4,5	100,0	5,1
15	70,0	16,5	76,6	34,8
30	58,9	6,3	59,5	18,3
60	56,2	19,2	49,1	25,2
120	42,5	12,3	48,8	4,8
300	35,9	13,0	30,0	7,7
540	11,8	3,2	24,0	4,3

Примечания. $\bar{X}_i = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$, где $n=9$
(в наших опытах); $t_{\alpha} O_x$ — доверительный интервал.

Наши результаты изучения роли альгиновой кислоты — одного из наиболее изученных полисахаридов морских бурых водорослей — и результаты, полученные другими авторами (Haug, Smid-

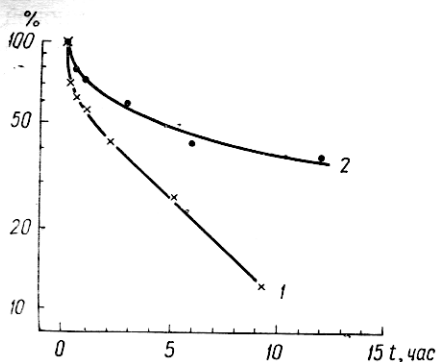


Рис. 35. Выведение стронция-90 альгиновой кислотой в морскую воду:

1 — альгиновая кислота; 2 — цистозира.

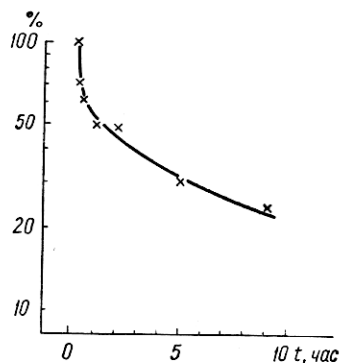


Рис. 36. Выведение церия-144 альгиновой кислотой в морскую воду.

sgød, 1968), позволяют сделать вывод о том, что в функционировании искомого механизма в *Cystoseira barbata*, возможно, заметная роль принадлежит альгиновой кислоте и альгинатам.

ГЛАВА VIII

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ АЛЬГИНОВОЙ КИСЛОТЫ С КАТИОНАМИ МЕТАЛЛОВ

В настоящее время достаточно хорошо изучена способность альгиновой кислоты избирательно фиксировать стронций-90 (Harrison и др., 1966, Patrick, Carr, Humphreys, 1967) по сравнению с кальцием, который является химическим аналогом стронция. Показано, что в результате применения препаратов альгиновой кислоты у людей уменьшается всасывание радиоактивного стронция (Hesp, Ramsbottom, 1965; Spencer, Lewin, Samachson, 1967). Задержка стронция при этом снижается в восемь раз. Применение альгиновой кислоты в качестве вещества, снижающего накопление стронция-90 в организме людей при попадании его с пищей, придает особое значение исследованию сорбционной способности альгиновой кислоты по отношению к другим элементам, особенно таким, как медь, цинк, марганец, кобальт и др. В связи с этим большой интерес представляет выяснение закономерностей взаимодействия альгиновой кислоты с катионами металлов в зависимости от pH среды и температуры с целью приближения к условиям опытов *in vivo*, где процессы протекают при определенных значениях pH и температур.

МЕТОДИКА ОПЫТОВ

Исследовался образец альгиновой кислоты, полученный в лабораторных условиях из альгината натрия, изготовленного из беломорских бурых водорослей (*Laminaria saccharina* и *L. digitata*) Архангельским водорослевым комбинатом.

Для количественной характеристики взаимодействия альгиновой кислоты с катионами металлов *in vitro* были определены коэффициенты распределения методом статической сорбции для ряда катионов двухвалентных металлов (Sr^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} , Ni^{2+} , Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Pb^{2+} , Co^{2+}). Концентрация катионов во всех опытах была $3 \cdot 10^{-3}$ -н., соотношение твердой и жидкой фаз 1 : 500. pH среды изменяли добавлением раствора NaOH. Для разделения фаз при pH выше 5 применяли метод диализа с ультрафильтрацией, разработанный С. М. Пучковой (1969).

Опыты при различной температуре проводились при термостатировании. В опытах *in vivo* исследовалось влияние альгиновой кислоты на всасывание и уровень отложения в органах крыс микроэлементов Zn, Co, Mn, Ni с применением радиоактивных изотопов (Zn^{65} , Co^{60} , Mn^{54} , Ni^{63}).

Эксперименты проводились на белых крысах весом 250 г. В каждом опыте животные были разделены на две группы по семь крыс в каждой. Перед опытом крысы сутки голодали. Контрольная группа получала нормальный рацион с добавлением микроэлемента, опытная — такой же рацион и альгиновую кислоту в количестве 1,5 г на крысу. Через 24 час животных забивали. На анализ брали желудочно-кишечный тракт с содержимым, а также те органы, которые являются критическими для данных элементов (Войнар, 1962).

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты опытов представлены в таблицах. Анализ табл. 24 позволяет расположить все элементы по сорбируемости на альгиновой кислоте в следующий общий ряд по мере убывания: $\text{Pb}^{2+} > >\text{Cu}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Sr}^{2+} > \text{Ca}^{2+} > \text{Ni}^{2+}$, Mn^{2+} , Zn^{2+} . Значительное увеличение коэффициентов распределения для всех исследованных ионов на альгиновой кислоте при возрастании pH от 3,4 до 7,5 связано с более полным использованием обменной емкости ионита при большем pH.

Однако при изменении температуры опытов и pH изменяется только численное значение коэффициентов распределения, общий вид ряда сорбируемости элементов остается прежним. Более того, при этом сохраняют постоянство коэффициенты разделения элементов относительно друг друга. Все это наводит на мысль, что в условиях живого организма можно ожидать соблюдения закономерностей, полученных *in vitro*. Действительно, результаты опытов на животных подтвердили это предположение.

Из табл. 25 видно, что альгиновая кислота снижает всасывание и отложение кобальта-60, цинка-65 и марганца-54 у опытных животных в среднем в 1,5 раза по сравнению с контрольными.

Таблица 24

Коэффициенты распределения катионов на альгиновой кислоте в зависимости от pH и температуры

Катион	Температура, °C			Катион	Температура, °C		
	20°, pH 3,4	37°, pH 3,4	20°, pH 7,5		20°, pH 3,4	37°, pH 3,4	20°, pH 7,5
Zn ²⁺	250 ± 18	160 ± 5	—	Sr ²⁺	740 ± 20	390 ± 15	3100 ± 100
Mn ²⁺	260 ± 17	150 ± 5	1150 ± 70	Ba ²⁺	880 ± 60	520 ± 20	3500 ± 100
Ni ²⁺	300 ± 23	180 ± 23	1560 ± 70	Cu ²⁺	1030 ± 45	590 ± 50	5000 ± 80
Co ²⁺	370 ± 20	200 ± 26	2000 ± 110	Pb ²⁺	3580 ± 30	1970 ± 50	—
Ca ²⁺	500 ± 20	300 ± 10	2500 ± 390				

Различие во всасывании и отложении никеля-63 недостоверно.

В ряду сорбируемости кобальт, никель, марганец и цинк стоят после кальция. Из предыдущих работ (Дубровина и др., 1969)

Таблица 25

Влияние альгиновой кислоты на всасывание и отложение в органах крыс цинка-65, марганца-54, кобальта-60, никеля-63

Элемент	Орган	Контроль	Опыт, % к контролю
Цинк-65	Желудочно-кишечный тракт	100 ± 10	146 ± 16
	Печень		66 ± 7
	Почки		62 ± 5
	Селезенка		85 ± 7
Марганец-54	Желудочно-кишечный тракт	100 ± 13	146 ± 29
	Печень		61 ± 9
	Кость		57 ± 14
Кобальт-60	Желудочно-кишечный тракт	100 ± 10	133 ± 22
	Печень		63 ± 12
	Почки		69 ± 9
	Селезенка		86 ± 7
Никель-63	Желудочно-кишечный тракт	100 ± 21	103 ± 31
	Печень		92 ± 7
	Селезенка		100 ± 33

известно, что всасывание кальция-45 у крыс под влиянием альгиновой кислоты снижается максимально в 1,8—2,0 раза. На основании полученных данных и коэффициентов разделения указанных элементов относительно Ca можно было предполагать, что всасывание

их будет снижено максимально в 1,5—2 раза, что и было подтверждено опытами на животных. Следовательно, механизм взаимодействия в желудочно-кишечном тракте для этих микроэлементов тот же, что и *in vitro*, т. е. ионный обмен.

ВЫВОДЫ

1. В опытах *in vitro* коэффициенты распределения катионов на альгиновой кислоте значительно зависят от рН растворов и температуры.

2. Альгиновая кислота взаимодействует с катионами металлов как *in vitro*, так и *in vivo* по ионообменному механизму.

3. На основании данных, полученных в опытах *in vitro*, можно прогнозировать воздействие альгиновой кислоты на исследованный ряд элементов в условиях *in vivo*.

Литература

Баранова-Рындина Д. Д., Поликарпов Г. Г. Коэффициенты накопления стронция-90 живыми и убитыми морскими растениями. — Радиобиология, 9, 3, 1969.

Барашков Г. К. Химия водорослей. Изд-во АН СССР, М., 1963.

Бачурин А. А., Кулебакина Л. Г., Поликарпов Г. Г. Коэффициенты накопления кальция, стронция и стронция-90 в некоторых морских гидробионтах. — Радиобиология, 7, 3, 1967.

Ведринский А. И. Химический состав промысловых видов водорослей Белого моря. — Тр. Архангельского водорослевого научно-исслед. ин-та, 1. ОГИЗ, Архангельск, 1938.

Войнар А. О. Микроэлементы в живой природе. «Высшая школа». М., 1962.

Далев Д., Данчев Д., Лиджи Л. Исследване динамиката на натрупване на алгинова киселина, манит и халогениды в черноморското водоросло *Cystoseira barbata*. — Българска Академия на науките. Известия на химически институт, 5, 1957.

Долматова М. Ю., Пантелеева А. П. Исследование некоторых ионообменных свойств альгиновой кислоты и ее взаимодействия с двух- и трехвалентными катионами. — Радиохимия, 10, 3, 1968.

Дубровина З. В., Долматова М. Ю., Малкин П. М., Шаронов Г. Е., Пантелеева А. П. О защитном действии альгиновой кислоты и альгината натрия на поступление радиоактивных элементов через желудочно-кишечный тракт. — Гигиена и санитария, 5, 1969.

Дудкин М. С., Керцман Р. Я. Количественное определение органических веществ, входящих в состав водорослей Черного моря. — Укр. хим. журн., 17, 2, 1951.

Евтушенко В. А. Химические основы альгиновой кислоты. — Рыбное хоз-во, 7, 1949.

Евтушенко В. А. О химической природе альгиновых кислот. 1. Выделение свободных альгиновых кислот. — Коллоидный журн., 16, 4, 1954а.

Евтушенко В. А. О химической природе альгиновых кислот. II. Природа связанных карбоксильных групп альгины. — Коллоидный журн., 16, 5, 1954б.

Зинова Е. С. Водоросли Черного моря окрестностей Новороссийской бухты и их использование. — Тр. Севаст. биол. ст., 4, 1935.

Кизеветтер И. В., Грюнер В. С., Евтушенко В. А. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. «Пищевая промышленность», М., 1967.

Кулебакина Л. Г., Поликарпов Г. Г. О радиоэкологии водорослей шельфа Черного моря.— Океанология, 7, 2, 1967.

Лукачев О. П. Химическая характеристика альгинопродуктов, полученных из некоторых видов бурых водорослей.— В кн.: Материалы рыбохозяйственных исследований Северного бассейна, 16, 2. Мурманск, 1970.

Лукачев О. П., Почкалов В. К. Производство альгината из цистозир.— В кн.: Материалы рыбохозяйственных исследований Северного бассейна, 13. Мурманск, 1970.

Петрунькина А. Н. Практическая биохимия. Медгиз, М., 1961.

Поликарпов Г. Г. О накоплении осколочных радиоизотопов морскими организмами. I. Аккумуляция бентосными растениями и животными стронция-90, иттрия-91 и церия-144.— Научн. докл. высшей школы. Биол. науки, 3, 1960.

Поликарпов Г. Г. Материалы по коэффициентам накопления R^{32} , Sr^{90} , Y^{91} , Cs^{137} и Ce^{144} в морских организмах.— Тр. Севаст. биол. ст., 14, 1961a.

Поликарпов Г. Г. О накоплении осколочных радиоизотопов морскими организмами. II. Аккумуляция водорослями, актиниями и мидиями германия-71 и цезия-137 и цветковыми растениями германия-71, стронция-90, иттрия-91, цезия-137 и церия-144.— Научн. докл. высшей школы. Биол. науки, 4, 1961b.

Поликарпов Г. Г. Проблемы радиационной и химической экологии морских организмов.— Океанология, 4, 4, 1967.

Поликарпов Г. Г., Тен В. С. Кинетические закономерности выхода стронция-90 из *Cystoseira barbata* (Good. et Wood.).— Научн. докл. высшей школы. Биол. науки, 4, 1962.

Пучкова С. М. Роль белков сыворотки крови и тканей в транспортировке и фиксации некоторых радиоактивных элементов. Автореф. канд. дисс. Челябинск, 1969.

Серенков Г. П., Пахомова М. В. Изучение углеводов некоторых видов водорослей.— Научн. докл. высшей школы. Биол. науки, 1, 1961.

Яценко Г. К. Содержание альгиновой кислоты и спирта маннита в *Cystoseira barbata* (Good. et Wood.) Ag.— Научн. докл. высшей школы. Биол. науки, 1, 1963.

Beardseth E. L. Localization and structure of alginic gells.— In: Proceeding of the Fifth International Seaweed Symposium, 1965. Pergamon Press, London, 1966.

Black W. A. P. Concentration gradients and their significance in *Laminaria saccharina* (L). Lamour.— J. Mar. Biol. Ass., 33, 1, 1954.

Fischer F. G., Dörfel H. Die polyuronsäuren der braunalgen Kohlenhydrate der Algen, I.— Z. Physiol. Chem., 302, 4—6, 1955.

Hampson M. A. Uptake of radioactivity by aquatic plants and location in the cells, I.— J. of Exp. Botany, 18, 54, 1967.

Harrison G. E., Humphreys E. R., Sutton A., Shepherd H. Strontium uptake in rats on alginate supplemented diet.— Science, 152, 3722, 1966.

Haug A. Ion exchange properties of alginate fractions.— Acta Chem. Scand., 13, 6, 1959.

Haug A. Dissociation of alginic acid.— Acta Chem. Scand., 15, 4, 1961.

Haug A. Composition and properties of alginates.— Report 30, Norwegian Inst. of Seaweed Research. Oslo, 1964.

Haug A., Larsen B. Quantitative determination of the uronic acid composition of alginates. Acta Chem. Scand., 16, 8, 1962.

Haug A., Larsen B. A study on the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis.— In: Proceeding of the Fifth International Seaweed Symposium, 1965. Pergamon Press, London, 1966.

Haug A., Larsen B., Smidsrød O. A study of the constitution of alginic acid by partial acid hydrolysis.— Acta Chem. Scand., 20, 1, 1966.

Haug A., Smidsrød O. Strontium, calcium and magnesium in brown algae.— Nature, 215, 5106, 1967.

Haug A., Smidsrød O. A light scattering study of alginate.— Acta Chem. Scand., 22, 3, 1968.

Hesp R., Ramsbottom B. Effect of sodium alginate in inhibition uptake of radiostrontium by human body.— *Nature*, **208**, 5017, 1965.

Hiyama Y. a. Shimizu M. On the concentration factors of radioactive Cs, Sr, Cd, Zn and Ce in marine organisms.— *Rec. Oceanogr. Works Japan*, **7**, 2, 1964.

Humphreys E. R. Preparation of an oligoguluronide from sodium alginate.— *Carbohydrate Res.*, **4**, 1967.

Jones R. F. On the chemical composition of the brown alga *Himanthalia elongata* (L) S. F. Gray.— *Biol. Bull.*, **110**, 2, 1956.

Kappanna A. N., Rao A. V., Mody J. C. Alginic acid content of some of the brown seaweeds of Saurashtra coast.— *Current Science*, **31**, 1962.

Larsen B., Haug A. The distribution of iodine and other constituents in stipe of *Laminaria hyperborea* (Gunn.) Foslie — *Botanica Marina*, **2**, 1961.

Maass H. *Alginsäure und Alginate*, Strassenbau, 1959.

Moss B. L. Studies in the genus *Fucus*. I. On the structure and chemical composition of *F. vesiculosus* from three Scottish habitats.— *Ann. Bot.*, **12**, 1948.

Nelson W. L., Cretcher L. H. The isolation and identification of d-mannuronic acid lacton from the *Macrocystis pyrifera*.— *J. Am. Chem. Soc.*, **52**, 5, 1930.

Patrick G., Garr T. E., Humphreys E. R. Inhibition by alginates of strontium absorption; studies in vivo and in vitro.— *Int. J. Radiat. Biol.*, **12**, 5, 1967.

Percival E., McDowell R. H. *Chemistry and Enzymology of Marine Algal Polysaccharides*. Academic Press, London — New York, 1967.

Polikarpov G. G. Radioecology of aquatic organisms.— North-Holland Publ. Co., Reinhold Book Div., Amsterdam, New York, 1966.

Scott R. A study of cesium accumulation by marine algae.— In: Radioisotope conference, 1954. I. Medical and Physiological Applications.— *Proc. 2nd Conf.*, Oxford, 19—22 July. Academic Press Inc., New York, 1954.

Spencer H., Lewin J., Samachson J. Inhibition of radiostrontium absorption in man.— *Internat. J. Appl. Radiation and Isotopes*, **18**, 11, 1967.

Spooner G. M. Observations of the absorption of radioactive strontium and yttrium by marine algae.— *J. Marine Biol. Assoc.*, **28**, 3, 1949.

Stanford E. C. On algin, a new substance obtained from some of the commoner species of marine algae.— *Chem. News*, **47**, 1883.

ОГЛАВЛЕНИЕ

Предисловие	3
Раздел первый	5
ФИЗИКО-ХИМИЯ НАКОПЛЕНИЯ РАДИОНУКЛИДОВ МОРСКИМИ ОРГАНИЗМАМИ	5
Глава I. Динамика физико-химического превращения радионуклидов много- валентных элементов в среде и накопление их гидробионтами (Г. Г. Поликарпов, А. Я. Зесенко, А. А. Любимов)	5
Глава II. Поведение цинка-65 в морской воде и накопление его гидробион- тами (В. Н. Иванов, Л. И. Рожанская)	42
Глава III. Уравнения обмена радионуклидами между морскими организ- мами и средой (В. И. Беляев)	62
Литература	71
Раздел второй	78
ПОИСКИ БИОХИМИЧЕСКИХ ДЕПО РАДИОНУКЛИДОВ В ГИДРОБИОНТАХ	78
Глава I. Методы извлечения альгиновой кислоты из некоторых бурых водорослей (О. П. Лукачев)	78
Глава II. Содержание альгиновой кислоты в некоторых видах бурых водорослей (М. А. Антонова).	82
Глава III. К вопросу о химической природе альгиновой кислоты (В. А. Евтушенко, Е. В. Назарьева)	85
Глава IV. Исследование свойств некоторых продуктов кислотного гидролиза альгинатов (Н. Я. Пятковская, М. Ю. Долматова)	90
Глава V. Содержание альгиновой кислоты и стронция в бурых водорослях в природных условиях (Л. Г. Кулебакина)	94
Глава VI. Концентрация стронция-90 и альгиновых кислот в детрите цистозии (Г. Г. Поликарпов, Д. Д. Рындина)	101
Глава VII. Альгиновая кислота и механизм фиксации радионуклидов бурными водорослями (Г. Е. Лазоренко, Г. Г. Поликарпов)	105
Глава VIII. Некоторые закономерности взаимодействия альгиновой кислоты с катионами металлов (А. П. Пантелеева)	112
Литература	115

Радиационная и химическая экология гидробионтов

Печатается по постановлению ученого совета Института биологии южных морей АН УССР

Редактор З. Б. Янковская. Художественный редактор Р. И. Калыш. Оформление художника В. Г. Самсонова. Технический редактор И. А. Ратнер. Корректор В. С. Дворкина.

Сдано в набор 16/VI. 1971 г. Подписано в печать 29/XI 1971 г. БФ № 04231. Зак. № 1-1402. Изд. № 93. Тираж 1100. Бумага № 1, 60×90¹/₁₆. Услов. печ. листов 7.5. Учетн.-изд. листов 8,04. Цена 82 коп. Издательство «Наукова думка», Киев, Репина, 3.

Напечатано с матриц Киевского полиграфкомбината в Нестеровской гортитпографии Львовского облуправления по печати, г. Нестеров, ул. Горького, 8. Зак. 187.