

ПРОВ 2010

АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНСКОЙ ССР
ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО
ЗНАМЕНИ
ИНСТИТУТ БИОЛОГИИ ЮЖНЫХ
МОРЕЙ им. А. О. КОВАЛЕВСКОГО

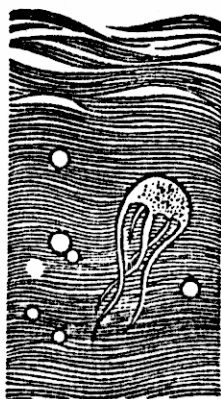
А. КОВАЛЕВСКИЙ»

РАДИОХЕМО – ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ В СРЕДИЗЕМНОМ МОРЕ

МАЙ–ИЮЛЬ 1972г.

70-й РЕЙС НИС «АКАДЕМИК

« НАУКОВА ДУМКА »
КИЕВ - 1975



Институт биологии
южных морей АН УССР

БИБЛИОТЕКА

№ 25812

12. Eppley R.W., Bovell C.R. Sulfuric acid in Desmarestia.- Biol.Bull.Mar.Biol.Lab., 115, Woods Hole, 1958.
13. Fisher F.G., Dörfel H. Die polyuron-säuren der braunalgen. Kohlenhydrate der Algen 1.- Z.Physiol.Chem., 1955, Bd.302, № 4-6.
14. Hampson M.A. Uptake of radioactivity by aquatic plants and location in the cells.- J. of Exper.Bot., 1967, vol.18, № 54.
15. Haug A. Composition and properties of alginates.- Norwegian Inst. of Seaweed Res.N.T.H., Rep. N 30, 1964.
16. Percival E., McDowell R.H. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides.- Academic press, London - New York, 1967.
17. Polikarpov G.G. Radioecology of aquatic organisms.- North-Holland Publ.Co.Reinhold Book Div., Amsterdam - New York, 1966.
18. Spooner G.M. Observations on the absorption of radioactive strontium and yttrium by marine algae. - J.Mar.Biol.Assoc.U.K., 1949, vol.28, № 3.

D.D.Rindina

ROLE OF HIGHMOLECULAR COMPOUNDS OF BROWN ALGAE IN SR-90 EXTRACTION FROM SEA WATER

S u m m a r y

The paper deals with experimental results of researches on the role of brown algae *Cystoseira barbata* polysaccharides (alginic acids, fucoidan and alginose) in Sr⁹⁰ extraction from sea water.

Fucoidan removal from *Cystoseira barbata* was found to decrease the capacity of the latter for Sr⁹⁰ concentration from the environment.

Fucoidan in *Cystoseira* may play the role not only as a Sr⁹⁰ concentrator, but also as a stimulator for its processes of fixation by alginic acids.

In the process of the *Cystoseira* decomposition pH of its intracellular solutions was observed to increase 5,87 to 7,4. A decrease in the Sr⁹⁰ c.f. values in *Cystoseira barbata* during the decomposition and detritus formation is due to a change in alginic acids' sorption properties with the change in pH of intracellular solutions.

Д.Д.Рындина

НАКОПЛЕНИЕ И ФИКСАЦИЯ Ca⁴⁵, Mn⁵⁴, Co⁵⁷ и Sr⁹⁰ РАЗЛИЧНЫМИ ВОДОРОСЛЕВЫМИ ПОЛИСАХАРИДАМИ

Для оценки роли гидробионтов в миграции искусственно-радиоактивных веществ проведены обширные исследования по определению в них отдельных радионуклидов и собран большой фактический материал по величинам коэффициентов накопления Ca⁴⁵, Mn⁵⁴, Fe⁵⁵, Co⁶⁰, Sr⁹⁰, Y⁹¹, Zn⁹⁵, Ru¹⁰⁶, Cs¹³⁷, и Ce¹⁴⁴ различными видами морс-

ких растений (Polikarpov, 1966). Открыты биоконцентраторы стронция-90 (бурые водоросли), циркония-95 (зеленые, красные водоросли) и редкоземельных элементов (зеленые, красные водоросли). Предполагается, что избирательная сорбция водорослей (живых и мертвых) относительно отдельных радионуклидов связана с их структурными образованиями и биохимическим составом [3,6]. Сделаны первые шаги по выяснению механизмов извлечения осколочных радионуклидов морскими растениями [4,5]. Остается неясной роль отдельных образований клеточных структур в этом процессе.

В связи с этим в экспедиционных условиях проведено ряд экспериментальных исследований для выяснения накопления и прочности фиксации Ca^{45} , Mn^{54} , Co^{57} , Sr^{90} отдельными полисахаридами бурых и красных водорослей Черного и Средиземного морей.

Материал и методика. На образцах полисахаридов, выделенных из различных видов морских растений (табл. I), изучалась сорбция и десорбция Ca^{45} , Mn^{54} , Co^{57} и Sr^{90} .

Т а б л и ц а I

Образцы полисахаридов, используемых
для эксперимента

Полисахарид	Объект извлечения	Место сбора
Альгиновые кислоты	<i>Cystoseira barbata</i>	Севастополь, район Херсонесской бухты
	<i>C. corniculata</i>	Монако, район порта
Клетчатка-"альгудеза"	<i>Cystoseira barbata</i> (живая)	Севастополь, район Херсонесской бухты
	<i>Cystoseira barbata</i> (детрит)	То же
	<i>C. corniculata</i>	Монако, район порта
	<i>Padina pavonia</i>	Севастополь, бухта Омега
	<i>Laminaria rodriguezii</i>	Баньольс, район порта
	<i>Phyllophora nervosa</i>	Севастополь, бухта Омега
Бариевый комплекс фукоидана	<i>Cystoseira barbata</i>	Севастополь, район Херсонесской бухты
	<i>C. corniculata</i>	Монако, район порта
Бариевый комплекс типа "фукоидана"	<i>Phyllophora nervosa</i>	Севастополь, бухта Омега

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

Для получения бариевого комплекса фукоидана водоросли тщательно растирались в фарфоровой ступке и обрабатывались 0,1 н.

раствором соляной кислоты в течение 12 часов при температуре 22°C, затем отфильтровывались под небольшим вакуумом. Полученный фильтрат нейтрализовался 0,1 н. раствором едкого натра и очищался от белковых примесей раствором уксуснокислого свинца. Осаждение фукоидана проводилось с помощью свежеприготовленного 0,5 н. раствора гидрата окиси бария. Полученный осадок тщательно промывался раствором этилового спирта и диэтиловым эфиром. Окончательная сушка проводилась в вакуумном шкафу при давлении 0,8 ат и температуре 22°C.

Оставшиеся водоросли (кроме *Phyllophora nervosa*) промывались дистиллированной водой до нейтральной реакции и обрабатывались углекислым натрием (соотношение между количеством водорослей, воды и соды соответственно было равно 2:40:1) при $t=35-40^{\circ}\text{C}$ в течение 6 часов. Полученный раствор альгината натрия отфильтровывался через плотную ткань, а затем осаждался хлористым кальцием в виде альгината кальция, который очищался 2%-ным раствором хлорной извести и обрабатывался 5%-ным раствором соляной кислоты. Альгиновая кислота отмывалась дистиллированной водой от ионов хлора, промывалась раствором этилового спирта, диэтиловым эфиром и сушилась в вакуумном шкафу при $p=0,8$ ат и $t=22^{\circ}\text{C}$.

Водоросли, обогащенные альгулезой, кипятились в 0,26 н. растворе серной кислоты, промывались дистиллированной водой до нейтральной реакции, а затем вновь кипятились в течение 30 минут в 0,32 н. растворе едкого натра. Окончательная очистка альгулезы от примесей осуществлялась хлорной известью с последующей обработкой растворами соляной кислоты (0,1 н), едкого натра (0,1 н.) и промывкой дистиллированной водой, раствором этилового спирта и диэтиловым эфиром. Просушивание водорослевой клетчатки проводилось в вакуумном шкафу при $p=0,8$ ат и $t=25^{\circ}\text{C}$.

Полученные препараты полисахаридов в количестве 0,1-0,3 г помещались в "активную" морскую воду и взбалтывались в конических колбах на шуттель-аппарате. После установления равновесия в системе морская вода - полисахарид из каждого сосуда брались параллельные пробы воды и углеводов для радиометрических измерений и изучения их десорбции.

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

Десорбция радионуклидов из активных полисахаридов изучалась по методике описанной выше. В качестве десорбента брали отфильт-

рованную морскую воду. При обработке результатов измерений использовали методы математической статистики. Оценка того или иного параметра производилась с точностью, соответствующей доверительной вероятности, равной 0,95.

Результаты исследования и обсуждения. Результаты экспериментальных исследований представлены в табл. 2 и 3. Из табл. 2 видно, что Sr^{90} и Ca^{45} сорбируются альгулезой различного происхождения. Коэффициенты накопления этих радионуклидов в полисахаридах лежат в пределах 3,3–25,7 единиц в расчете на сухой вес. Коэффициенты накопления Co^{57} в клетчатке выше и для образцов, выделенных из черноморской и средиземноморской цистозеры, составляют $538,0 \pm 76,9$ и $627,6 \pm 46,4$ единицы. Mn^{54} значительно накапливается альгулезой черноморской цистозеры. При этом наблюдается различие в величинах коэффициентов накопления у образцов, выделенных из свежих гидробионтов и их детрита. Аналогичная картина обнаружена и для Co^{57} . Если величины коэффициентов накопления Mn^{54} и Co^{57} в альгулезе, из свежих водорослей равны $202,3 \pm 7,6$ и $538,0 \pm 76,9$ единиц в расчете на сухой вес, то в полисахаридах детритного происхождения они снижаются до $29,5 \pm 4,2$ и $232,4 \pm 18,7$ единиц.

Альгиновые кислоты являются концентраторами Sr^{90} , Ca^{45} , Mn^{54} и Co^{57} лишь в незначительных количествах сорбируются из морской воды этими соединениями.

Бариевый комплекс фукоидана, полученный из черноморской и средиземноморской цистозеры, хорошо концентрирует Co^{57} (коэффициенты накопления равны $9711,7 \pm 898,7$ и $2566,0 \pm 194,4$ единиц) и практически полностью извлекают из окружающей среды Mn^{54} . Коэффициенты накопления Ca^{45} в этих образцах значительно ниже.

Прочность фиксации исследуемых радионуклидов с полисахаридами различного происхождения неодинакова (табл. 3).

Ca^{45} , Mn^{54} и Sr^{90} (за немногим исключением) образуют с водорослевой клетчаткой легко разрушаемые связи. Об этом свидетельствует количество десорбируемого из образца радионуклида после обработки его морской водой. Десорбция Co^{57} из активных образцов полисахаридов протекает интенсивно и только альгулеза, выделенная из филофоры, удерживает около 70% его к моменту наступления равновесного состояния. Альгиновые кислоты не образуют сколько-нибудь прочных связей с Ca^{45} , Co^{57} и Mn^{54} .

Таким образом, изучение сорбции и десорбции Ca^{45} , Mn^{54} , Co^{57} и Sr^{90} на образцах полисахаридов, выделенных из различных видов морских растений, показало следующее:

Сорбция Ca^{45} , Mn^{54} , Co^{57} , Sr^{90} различными водорослевыми
полисахаридами

Полисахарид	Вид водоросли	Коэффициенты накопления			
		Ca^{45}	Mn^{54}	Co^{57}	Sr^{90}
Альгиновые кислоты	<i>Cystoseira barbata</i>	$18,1 \pm 1,4$	$8,6 \pm 0,9$	$17,5 \pm 0,4$	$439,1 \pm 19,1$
	<i>C.corniculata</i>	$9,2 \pm 1,5$	$4,4 \pm 0,7$	$7,4 \pm 0,7$	$329,6 \pm 33,3$
Клетчатка - "альгу- леза"	<i>Cystoseira barbata</i> (живая)	$3,8 \pm 0,4$	$202,3 \pm 7,6$	$538,0 \pm 76,9$	$11,2 \pm 1,8$
	<i>Cystoseira barbata</i> (детрит)	$9,4 \pm 1,2$	$29,5 \pm 4,2$	$232,4 \pm 18,7$	$22,6 \pm 5,2$
	<i>C.corniculata</i>	$8,0 \pm 0,6$	$18,8 \pm 2,7$	$627,6 \pm 46,4$	$6,5 \pm 0,6$
	<i>Padina pavonia</i>	$4,3 \pm 0,5$	$58,4 \pm 5,0$	$314,1 \pm 33,9$	$3,3 \pm 0,4$
	<i>Laminaria rodriguezi</i>	$6,6 \pm 0,7$	$3,9 \pm 0,3$	$990,7 \pm 99,0$	$25,7 \pm 2,5$
	<i>Phyllophora nervosa</i>	$3,5 \pm 0,3$	$21,3 \pm 1,8$	$747,0 \pm 111,6$	$3,8 \pm 0,2$
Бариевый комплекс фукоидана	<i>Cystoseira barbata</i>	$20,6 \pm 1,0$	*	$9711,7 \pm 898,7$	$24,7 \pm 2,9$
	<i>C.corniculata</i>	$9,0 \pm 1,0$	*	$2566,0 \pm 194,4$	$150,7 \pm 11,0$
Бариевый комплекс типа "фукоидана"	<i>Phyllophora nervosa</i>	$2,4 \pm 0,2$	$876,7 \pm 101,4$	$2220,3 \pm 210,4$	$10,5 \pm 1,0$

*0,1-0,3 г полисахарида извлекают полностью Mn^{54} из 50 мл раствора активностью 10^{-5} с/л.

1. Альгулеза исследуемых водорослей (*Cystoseira barbata*, *C. corniculata*, *Padina pavonia*, *Laminaria rodriguezii*, *Phyllophora nervosa*), благодаря высоким сорбционным свойствам относительно Co^{57} , может вносить заметный вклад в общее количество радионуклида, извлекаемого гидробионтами из окружающей среды.

2. Альгулеза, полученная из свежих водорослей *Cystoseira barbata*, обладает свойствами более интенсивно концентрировать и слабее фиксировать изотопы ряда биогенных элементов (Mn^{54} , Co^{57}) по сравнению с образцами, полученными из разлагающихся организмов. Это, по-видимому, связано с некоторым изменением структуры полисахарида в процессе детритообразования.

3. Альгиновые кислоты, полученные из *Cystoseira corniculata* (так же, как и *C. barbata*), можно рассматривать как концентраты Sr^{90} .

4. Концентратором Mn^{54} и Co^{57} в *Cystoseira barbata* и *C. corniculata* может явиться бариевый комплекс фукоидана (образование которого потенциально возможно во внутриклеточных растворах разлагающихся водорослей).

Высокие сорбционные свойства бариевого комплекса фукоидана делают его перспективным соединением для практического извлечения Co^{57} и Mn^{55} из окружающей среды.

5. В связи с высокими коэффициентами накопления и прочности фиксации Co^{57} некоторыми видами полисахаридов необходимо учитывать возможность концентрирования их в морской сублиторали при отмирании водорослей и образовании детрита.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Барашков Г.К. Химия водорослей. М., Изд-во АН СССР, 1963.
2. Кизеветтер И.В., Гриппер В.С., Ефтушенко В.А. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений. М., "Пищевая промышленность", 1967.
3. Поликарпов Г.Г. Проблемы радиационной и химической экологии морских организмов. - Океанология, 1967, т.7, вып.4.
4. Поликарпов Г.Г., Рындина Д.Д. Концентрация стронция-90 и альгиновых кислот при детритообразовании. - В кн.: Радиационная и химическая экология гидробионтов. К., "Наукова думка", 1972.
5. Лазоренко Г.Е., Поликарпов Г.Г. Альгиновая кислота и механизм фиксации радионуклидов бурными водорослями. - В кн.: Радиационная и химическая экология гидробионтов. К., "Наукова думка", 1972.
6. Hampson M.A. Uptake of radioactivity by aquatic plants and location in the cells. - J. of Exper. Bot., 1967, vol.18, №54.
7. Haug A. Composition and properties of alginates. - Norwegian Inst. of Seaweeds Res., NT.N. TRYK. K. Rep. N°30, 1964.

Т а б л и ц а 3

Десорбция Ca^{45} , Mn^{54} , Co^{57} , Sr^{90} из водорослевых полисахаридов

Полисахарид	Вид водоросли	Количество десорбированного радионуклида, %			
		Ca^{45}	Mn^{54}	Co^{57}	Sr^{90}
Альгиновые кислоты	<i>Cystoseira barbata</i>		85,0 [±]	61,6 [±] 1,8	31,5 [±] 3,1
	<i>C. corniculata</i>	85,4 [±] 1,5	81,0 [±]	92,3 [±] 1,5	28,8 [±] 2,5
	<i>Cystoseira barbata</i> (живая)	91,0 [±] 0,2	93,9 [±] 0,7	99,4 [±] 0,1	85,0 [±] 0,8
	<i>Cystoseira barbata</i> (детрит)	91,5 [±] 1,1	86,4 [±] 1,6	86,5 [±] 3,3	84,3 [±] 8,3
	<i>C. corniculata</i>	99,2 [±] 0,1	93,5 [±] 2,4	95,4 [±] 0,4	88,4 [±] 0,2
	<i>Padina pavonia</i>	87,6 [±] 1,8	87,7 [±] 6,5	51,7 [±] 2,6	93,2 [±] 0,9
	<i>Laminaria rodriguezi</i>	81,7 [±] 1,6	33,4 [±] 3,1	46,5 [±] 1,6	72,5 [±] 3,0
	<i>Phyllophora nervosa</i>	89,0 [±] 2,0	78,9 [±] 1,9	35,4 [±] 2,0	63,2 [±] 1,7
Бариевый комплекс фукоидана	<i>Cystoseira barbata</i>	88,3 [±] 1,1	44,1 [±] 2,0	46,0 [±] 4,0	75,4 [±] 8,3
	<i>C. corniculata</i>	47,0 [±] 1,6	5,0 [±] 0,5	44,0 [±] 2,7	12,2 [±] 0,1
Бариевый комплекс типа "фукоидана"	<i>Phyllophora nervosa</i>	63,3 [±] 1,8	43,8 [±] 4,1	60,8 [±] 3,7	29,6 [±] 3,0

[±] Среднее значение трех определений.

8. Percival E., McDowell R.H. Chemistry and enzymology of marine algal polysaccharides. - Academic press, London - New York, 1967.

D.D. Rindina

Ca^{45} , Mn^{54} , Co^{57} and Sr^{90} CONCENTRATION
AND FIXATION BY DIFFERENT ALGAL POLYSACCHARIDES

S u m m a r y

Sorption properties of some polysaccharides of brown and red algae in relation to Ca^{45} , Mn^{54} , Co^{57} and Sr^{90} were studied in the paper.

Algulose obtained from fresh alga *Cystoseira barbata* was found to concentrate more intensively and to fix weaker isotopes of a number of biogenic elements (Mn^{54} , Co^{57}) as compared with samples obtained from decomposing organisms. The barium complex of fucoidan may be a Mn^{54} and Co^{57} concentrator in *C. barbata* and *G. corniculata*.

Due to Co^{57} high concentrator factors and strong fixation by some species of polysaccharides, possibility of their concentration in marine sublittorally with algae decay and detritus formation should be taken into account.