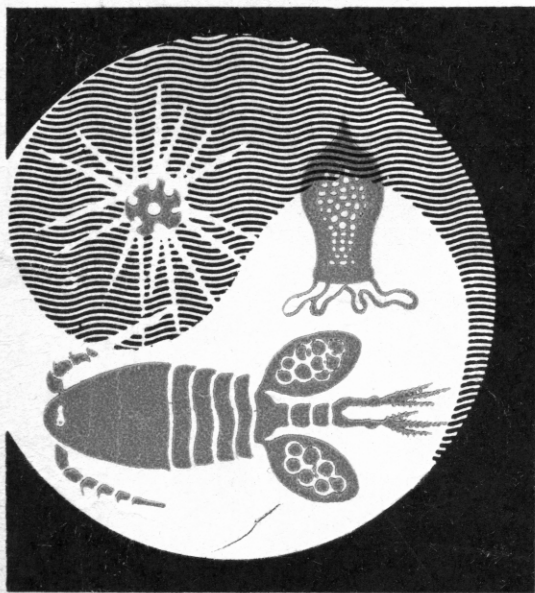


ISSN 0375-8990

ГИДРОБИОЛОГИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ

ТОМ XIX 1983

5



УДК 577.391:582.232

Д. Д. Рындина, Г. Г. Поликарпов

**РАСПРЕДЕЛЕНИЕ РЯДА ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В БИОХИМИЧЕСКИХ ФРАКЦИЯХ ЧЕРНОМОРСКОЙ
БУРОЙ ВОДОРΟΣЛИ CYSTOSEIRA BARBATA
(Good. et Wood.) Ag.**

При изучении механизмов концентрирования радионуклидов морскими водорослями установлено [7], что процессы извлечения их из морской воды могут быть связаны со структурами, остающимися в водорослях после гибели [6]. Извлечение этих структур из растений и последующее изучение процессов сорбции и десорбции радионуклидов водорослевыми полисахаридами показали, что последние могут поглощать ^{54}Mn , ^{55}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{90}Sr , ^{91}Y и ^{144}Ce из морской воды в значительных количествах [10]. Вопрос о роли этих соединений в морских растениях при извлечении металлов из окружающей среды, локализация их в отдельных биохимических структурах рассматривался, по имеющимся у нас сведениям, лишь немногими авторами [1, 3, 10, 11, 13].

В связи с отмеченными обстоятельствами нами проведено определение K, Na, Cu, Mg, Ca, Sr, Zn, Fe, Co, Ni, Pb и Mn в биохимических компонентах массовой черноморской бурой водоросли *Cystoseira barbata* (цистозир), а также сравнение процессов экстракции металлов с различными биогенными свойствами (Mn, Zn, Co и Sr), накопленных цистозирой в природных и экспериментальных условиях, в том числе с применением радиоактивных индикаторов.

Материал и методика исследований. Исследования проводили с образцами водорослей, собранных в районе Херсонесской бухты в апреле 1978 и июле 1980 гг. Растения, очищенные от обрастаний и промытые дистиллированной водой, обрабатывали (табл. 1). В экстрактах и остатках водорослей проводили определение органических веществ по общепринятым методикам [4].

Определение альгиновых кислот в экстрактах осуществляли по видоизмененной методике В. Евтушенко [2]. Содержащиеся в растворах альгинаты переводили в осадки в виде кальциевых солей. Определение фукоидана и альгулезы проводили по методике Е. Перцивел [16]. Для определения K, Na, Cu, Mg, Ca, Zn, Fe, Ni, Pb, Co и Mn в исследуемых образцах последние сушили в сушильном шкафу при $t=60^\circ\text{C}$ до постоянной массы (экстракты водорослей предварительно концентрировали в ротационном испарителе при температуре 40°C), озоляли в муфельной печи при 450°C , а затем обрабатывали при нагревании концентрированной азотной кислотой до исчезновения окислов азота и растворяли в 0,1 н. растворе соляной кислоты. Измерение Zn, Fe, Ni, Pb, Cu и Mn проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Сатурн» (погрешность 2,0—2,5 %). При определении элементов использовали серию стандартных растворов («осч»), pH которых соответствовали таковому анализируемых проб. K, Na и Sr в исследуемых растворах определяли на пламенном спектрофотометре Carl Zeiss и ВПФВГИ [6, 11]. Для определения Ca и Mg в растениях применяли трилонометрический метод с использованием индикаторов калькона ($\text{pH}=12,5$, Ca) и эриохрома черного ($\text{pH}=10$, Mg). Коэффициенты накопления ^{54}Mn , ^{65}Zn , ^{60}Co и ^{90}Sr в цистозире определяли по описанной ранее методике [9]. Для экспериментов использовали радионуклиды в виде хлоридов (без носителя). «Активные» водоросли, содержащие один из изучаемых радионуклидов, ополаскивали морской водой, обсушивали фильтровальной бумагой и сушили в сушильном шкафу до постоянной массы при температуре 60°C , растирали в фарфоровой ступке, а затем подвергали обработке, аналогичной таковой для неактивных образцов. Все радиометрические измерения проводили на установке Б-2 со счетчиком МСТ-17 и на установке для γ -счета, в которую входили ААДО-1, БС-22, ПП-8 с датчиком УСД-1.

Результаты исследований и их обсуждение

Результаты определений химических элементов в отдельных фракциях цистозирь представлены в табл. 2 и 3. В зависимости от химического сродства к соединениям, экстрагируемым различными реагентами, исследуемые металлы могут быть условно разбиты на 4 группы.

К первой группе можно отнести Na и K, основная часть которых экстрагируется растворами спиртов различной концентрации. Химическое сродство их оказывается различным к разным биохимическим компонентам, экстрагируемым этанолом. Если Na экстрагируется концентрированными растворами спиртов, то K имеет большее химическое сродство с соединениями, переходящими в растворы 50 %-ного этилового спирта. Не исключена возможность перехода из растения минеральных солей перечисленных металлов в разбавленные растворы спиртов (этанол и его концентрированные растворы эти соли не растворяют). Содовые экстракты извлекают из цистозирь 7,42 % K, а поташа — 8,59 % Na. По-видимому, именно это количество металлов в водорослях связано с остатками альгиновых кислот и образует кислые соли, существование которых было доказано в экспериментальных исследованиях В. А. Евтушенко [2]. В нерастворимых остатках, содержащих альгулезу, каллозу и хитиноподобные вещества, эти элементы обнаружить не удалось.

Элементы второй группы (Cu, Zn, Co, Pb и Mn) легко переходят в растворы спиртов. Сродство к различным группам органических соединений у них выражено неодинаково. Если Zn, Cu и Pb извлекаются веществами, растворимыми в 50 %-ном этаноле, то Mn распределяется между 95 и 50 %-ными спиртовыми экстрактами, а Co связывается с соединениями, извлекаемыми 50 %- и 25 %-ными растворами спиртов. Полисахаридные (содовые) фракции содержат от 17,22 до 30,99 % исследуемых элементов. Сравнение процессов экстракции природных стабильных и вносимых в эксперименте радиоактивных изотопов Mn, Co и Zn показывает, что существует различие в их распределении по биохимическим компонентам цистозирь, поскольку в условиях эксперимента 43 % ^{54}Mn , 25 % ^{65}Zn и 53 % ^{60}Co не успевают включиться в структуры, экстрагируемые спиртами различной концентрации. Основная локализация радионуклидов происходит в соединениях, переходящих в растворы 1 %-ной соляной кислоты. 30,1 % ^{54}Mn , 26,6 % ^{65}Zn и 42,95 % ^{60}Co дополнительно (по сравнению со стабильными изотопами) включаются в эти структуры. Увеличивается их доля и в щелочных экстрактах

1. Экстракция отдельных групп органических соединений из *Cystoseira barbata*, %

Реагенты	Условия проведения эксперимента
Этиловый спирт 95 %-ный 50 %-ный 25 %-ный	Длительная обработка при $t=20^\circ\text{C}$ (проведена трижды)
1 %-ный раствор углекислого натрия с добавками 0,02% Sodium dodecyl sulphate	Нагревание при 40°C и 90°C в течение 1 ч (проведено дважды), промывка дистиллированной водой до $\text{pH}=7$
1 %-ный раствор соляной кислоты	Кипячение в течение 1 ч (проведено дважды), промывка дистиллированной водой до $\text{pH}=7$
1 %-ный раствор гидроксида натрия	Кипячение в течение 1 ч (проведено дважды), промывка дистиллированной водой до $\text{pH}=7$
Нерастворимый остаток	
Необработанные водоросли	Сушка при 60°C до постоянной массы

Примечание. Здесь и в табл. 2—4: знак — означает отсутствие компонента.

(^{54}Mn на 5,5 %, ^{65}Zn на 4,1 и ^{60}Co на 8,57 %). По-видимому, существенную роль в поступлении этих элементов в цистозире играют ионно-обменные процессы, в которых активная роль принадлежит полисахаридам и их производным (табл. 4).

Элементы третьей группы (Fe, Ni и Mg) обнаружены в спиртовых, содовых и кислотных экстрактах. Доля спиртовых растворов в процессах извлечения этих элементов из водорослей уменьшается. Содержание их в спиртовых экстрактах составляет для Mg, Fe, Ni соответственно 31,5, 34,44 и 30,55 %. При этом Mg и Ni переходят в концентрированные (95 %), а Fe — разбавленные (25 %) растворы эталона. Количество элементов, экстрагированных содовыми растворами, значительно возрастает. Появление Mg, Fe и Ni в кислотных экстрактах можно объяснить увеличением химического сродства к соединениям, извлекаемым этим реагентом. Условия проведения содовой экстракции не допускают образования в растворах малорастворимых солей угольной кислоты. Высокомолекулярные соединения типа каллозы и альгулезы не образуют с ними столь прочных соединений.

Ca и Sr (четвертая группа) извлекаются из цистозире спиртовыми фракциями в незначительных количествах (Ca — 7,08, Sr — 13,72 %). Основная часть их (4,96 % Ca и 8,55 % Sr) находится в 50 %-ных спиртовых растворах, содержащих фукоидан, наряду с липидами и свободными α -аминокислотами. Содовые экстракты обогащены соединениями стронция, а солянокислые — кальцием. В литературе имеются многочисленные указания о химическом сродстве соединений кальция и стронция к высокомолекулярным соединениям типа альгиновых кислот [1]. Такой кажущийся парадокс можно объяснить различной растворимостью образующихся при экстракции солей кальция и стронция. Действительно, при 18 °C растворимость углекислого стронция в водных растворах составляет 0,001 г/100 мл, а при нагревании до 100 °C она повышается до 0,07 г. Растворимость углекислого кальция при аналогичных температурах равна 0,002 г/100 мл. Поэтому и происходит обогащение содовых экстрактов только солями стронция. При кислотной обработке эти элементы полностью в виде хлоридов переходят в растворы. Не исключена возможность присутствия в водорослях и других малорастворимых в спиртовых и основных растворах соединений этой группы. В щелочных растворах найдены соединения стронция, количество которого в них в 4,45 раз превышает содержание кальция. В разбавленных растворах этилового спирта наблюдается обратное явление. Соотношение Sr: Ca составляет 1:4,26. Интересно, что подоб-

Содержание фракций, %	Количество экстрагируемых веществ, %				
	липиды	свободные α -аминокислоты	фукоидан	альгиновые кислоты	альг улеза
8,7	50,0	—	—	—	—
12,8	20,7	100	25,0	—	—
12,2	22,5	—	58,4	9,1	—
44,3	6,8	—	16,0	—	—
10,7	—	—	—	81,9	—
9,8	—	—	—	8,9	86,0
—	—	—	—	—	4,0
—	2,3	2,1	1,7	30,3	7,1

2. Экстракция некоторых химических элементов из *Cystoseira barbata*, %

Реагенты	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb
Этиловый спирт												
95 %-ный	46,5	25,4	23,90	—	21,7	11,8	12,3	14,5	31,4	5,9	—	19,5
50 %-ный	28,6	5,9	42,56	5,0	20,6	1,7	33,6	12,1	15,1	14,7	8,5	28,9
25 %-ный	16,2	0,2	23,46	2,1	14,9	20,9	31,3	3,9	9,6	17,0	5,2	10,5
1 %-ный раствор углекислого натрия (или калия) с 0,02 % SDS	8,6	46,2	7,42	5,0	29,7	41,0	17,2	28,9	36,2	31,0	49,0	33,9
1 %-ный раствор соляной кислоты	0,1	21,6	0,25	87,4	13,0	22,8	5,2	26,2	3,3	28,0	27,1	5,3
4 %-ный раствор гидроксида натрия	—	0,6	—	0,01	0,1	1,1	—	14,3	—	—	10,1	0,4
Нерастворимые остатки	—	—	—	—	—	0,3	—	—	3,3	3,4	—	0,4

3. Содержание химических элементов в отдельных фракциях *Cystoseira barbata*, мгк/г сухих водорослей

Реагенты	Na	Mg	K	Ca	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Pb
Этиловый спирт												
95 %-ный	20616	375,9	7697	—	17,3	78,3	4,1	9,0	30,1	1,8	—	83,0
50 %-ный	15298	86,7	13705	451,4	16,4	11,6	11,2	7,5	14,5	4,5	74,9	123,0
25 %-ный	8649	2,7	7554,8	192,9	11,9	139,1	10,4	2,4	9,2	5,2	45,2	46,7
1 %-ный раствор углекислого натрия (или калия) с 0,02 % SDS	4598	683,1	3244	464,1	23,7	273,0	17,2	17,8	34,7	9,5	428,5	43,9
1 %-ный раствор соляной кислоты	70,1	319,6	—	7952,5	10,4	151,8	5,3	16,2	3,2	8,6	237,5	22,5
4 %-ный раствор гидроксида натрия	—	8,9	—	9,1	0,1	3,7	—	8,8	—	—	88,9	1,8
Нерастворимые остатки	—	—	—	—	—	7,6	—	—	3,2	—	—	4,1
Необработанные водоросли	53507	1447,0	32201	9100	79,8	665,1	33,3	61,7	95,8	30,6	875,0	424,9

4. Экстракция радионуклидов ^{54}Mn , ^{60}Co , ^{65}Zn и ^{90}Sr из «активных» водорослей *Cystoseira barbata*, %

Реагенты	^{54}Mn	^{60}Co	^{65}Zn	^{90}Sr	
				живые	мертвые
Этиловый спирт					
95 %-ный	$6,7 \pm 0,7$	$3,88 \pm 0,4$	$3,12 \pm 0,6$	$0,2 \pm 0,0$	—
50 %-ный	$5,3 \pm 0,4$	$15,8 \pm 2,6$	$4,46 \pm 0,7$	$0,3 \pm 0,0$	—
25 %-ный	$2,4 \pm 0,3$	$4,62 \pm 1,7$	$5,09 \pm 0,5$	$0,4 \pm 0,0$	$0,6 \pm 0,1$
1 %-ный раствор углекислого натрия с добавками SDS	$27,7 \pm 3,8$	$23,14 \pm 1,8$	$15,64 \pm 0,5$	$64,5 \pm 0,2$	$54,1 \pm 4,8$
1 %-ный раствор соляной кислоты	$43,1 \pm 5,3$	$48,2 \pm 0,5$	$54,60 \pm 4,6$	$27,9 \pm 0,9$	$23,8 \pm 1,6$
4 %-ный раствор гидроксида натрия	$5,6 \pm 1,2$	$8,57 \pm 2,2$	$4,07 \pm 0,2$	$2,4 \pm 0,2$	$3,0 \pm 0,1$
Нерастворимый остаток	—	$0,02 \pm 0,0$	—	$2,9 \pm 0,5$	$0,1 \pm 0,0$

ное явление отмечено и у другой пары элементов — Ni и Co, соотношение которых в растворах спиртов равно 1:4,21, а в кислотных экстрактах 3,08:1. Нерастворимые остатки не образуют прочных химических связей с этими элементами.

Сравнение экстрагирующей способности одних и тех же реагентов по отношению к Sr и ^{90}Sr показывает, что не весь ^{90}Sr при проведении эксперимента вступает в реакции изотопного обмена со Sr в высокомолекулярных соединениях, переходящих в растворы спиртов. Реакции изотопного обмена в системах «альгинаты (в водорослях) — ^{90}Sr (в морской воде)» кратковременны и не успевают закончиться за время опыта. Однако этот вопрос требует дальнейшего изучения.

Выводы

1. Обнаружено своеобразие соотношений Ca: Sr и Co: Ni в биохимических структурах цистозир.

2. Соединения, легко переходящие в растворы спиртов (маннит, пигменты, соединения фенольной природы, растворимые α -аминокислоты), образуют прочные химические связи с Mg (поглощают 31,5 %, Mn (57,20 %), Fe (34,4 %), Co (77,20 %), Ni (30,50 %), Zn (37,57 %), Cu (56,22 %) и Pb (58,93 %). Значение же их в процессах извлечения Ca и Sr невелико: доля экстрагированных из водорослей этих элементов составляет 7,08 и 13,72 %, соответственно.

3. Существенную роль в процессах поступления Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu и Pb в цистозир играют ионно-обменные процессы, происходящие в системе морская вода — полисахариды (альгиновые кислоты, фукоидан) в организме. Значение альгулезы при этом невелико.

4. Натрий, подобно калию, может удерживаться в цистозире высокомолекулярными (типа альгиновых кислот) соединениями.

5. Существуют различия в распределении стабильных элементов (в природе) и радиоактивных изотопов (вносимых в эксперименте) Mn, Zn, Co и Sr в биохимических компонентах цистозир в связи с неполным изотопным обменом последних за время опытов. Это обстоятельство важно учитывать в исследованиях с мечеными атомами.

*

The Black Sea brown alga *Cystoseira barbata* has been studied to determine stable and radioactive isotopes of chemical elements in its biochemical components. Results show different contents of stable and radioactive isotopes in the alga components. Under experimental conditions 40 % of ^{54}Mn , 25 % of ^{65}Zn and 53 % of ^{60}Co are not incorporated into structures extracted from the algae by alcohols of various concentrations (mannite, free α -amino acids, lipids, fucoidan).

A significant role in Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cu and Pb uptake processes by *Cystoseira* is attributed to ionexchangeable processes occurring in the system of sea-polysaccharides (alginic acids, fucoidan in the organism). *Algulosa* is insignificant for these processes. The Ca : Sr and Co : Ni ratios in the *Cystoseira* biochemical structures are of specific character.

*

1. Барашков Г. К. Химия водорослей.— М. : Изд-во АН СССР, 1963.— 141 с.
2. Евтушенко В. А. О соединениях альгиновых кислот с одновалентными катионами.— Журн. приклад. химии, 1953, 26, № 3, с. 321—327.
3. Кизеветтер И. В., Грюнер В. С., Евтушенко В. А. Переработка морских водорослей и других промысловых водных растений.— М. : Пищ. пром-сть, 1967, с. 1—417.
4. Корякова М. Д., Советников В. Т., Саенко Г. Н. Концентрирование некоторых polyvalentных металлов и цинка липидами морских растений.— Океанология, 1979, 19, № 1, с. 487—490.
5. Методы физиолого-биохимического исследования водорослей в гидробиологической практике / Под ред. А. В. Топачевского.— К. : Наук. думка, 1975.— 246 с.
6. Парчевский В. П., Поликарпов Г. Г., Забурунова И. С. Некоторые закономерности накопления иттрия и стронция морскими организмами.— Докл. АН СССР, 1965, 164, № 4, с. 913—916.
7. Поликарпов Г. Г. Радиозэкология морских организмов.— М. : Атомиздат, 1964.— 295 с.
8. Радиохемозэкология Черного моря / Под ред. Г. Г. Поликарпова и Н. С. Рисика.— К. : Наук. думка, 1977.— 232 с.
9. Рындина Д. Д. Роль некоторых высокомолекулярных соединений бурых водорослей в извлечении стронция-90 из морской воды.— Гидробиол. журн., 1973, 9, № 2, с. 34—39.
10. Рындина Д. Д. Накопление и фиксация радионуклидов водорослевыми полисахаридами.— Гидробиол. журн., 1976, 12, № 2, с. 45—48.
11. Рындина Д. Д. Содержание и накопление стронция в морских грунтах и растениях.— Проблемы радиозэкологии водных организмов. Свердловск, 1971, вып. 78, с. 40—47.
12. Рындина Д. Д. Роль отдельных классов органических соединений бурой водоросли *Cystoseira barbata* в концентрировании радионуклидов из морской воды.— В кн.: III Всесоюз. совещ. по морской альгологии-макрофитобентосу.— К. : Наук. думка, 1979, с. 110—111.
13. Hampson M. A. Uptake of radioactivity by aquatic plants and location in the cells. The effect of pH on the strontium-90 and yttrium on yttrium-90 uptake.— J. Exp. Bot., 1967, 19, N 54, p. 17—33.
14. Haug A. Composition and properties of alginates.— Norwegian Inst. of Seaweed Res. Rep., NTH TRYKK, 1964, 30, p. 1—123.
15. Natamura R., Nakahara M., Ychii T., Ueda T., Shimizu C. Combining of radionuclides with constituent materials of marine algae.— Bull. of the Japanese Society of Scientific Fisheries, 1979, 45, N 6, p. 757—762.
16. Percival E., McDowell R. H. Chemistry and enzymology of marine algae polysaccharides.— London — New-York : Acad. Press, 1966.— 188 p.
17. Young G. The chemical nature of the insoluble residue after several extractions on some Rhodophyceal and Phaeophyceal.— In: Proc. of the 5th International Seaweed Symposium, Halifax, Canada.— Oxford — London — Edinburgh — New York, Toronto — Sydney — Braunschweig, 1966, p. 337—346.

Институт биологии южных морей АН УССР,
Севастополь

Поступила 26.04.82

УДК 579.64:592

А. Я. Маляревская, Ф. М. Карасина

ВЛИЯНИЕ НЕКОТОРЫХ ПОВЕРХНОСТНО-АКТИВНЫХ ВЕЩЕСТВ НА БЕСПОЗВОНОЧНЫХ

Значительные количества синтетических поверхностно-активных веществ (ПАВ), применяемых в промышленности и сельском хозяйстве, поступая со сточными водами в водоемы, оказывают определенное влияние на организмы, входящие в биогидроценозы [11 и др.]. Однако