

褐藻胶*对放射性锶及其他放射性同位素的阻吸作用

纪明侯

(中国科学院海洋研究所)

1. 引言

褐藻胶(褐藻酸钠)为褐藻工业利用的重要产品,它在食品工业、纺织工业、医药卫生等方面有其极为广泛的用途^[1]。

褐藻胶自1964年加拿大Skoryna等^[43]首次发现它有阻止Sr⁹⁰在动物肠道中吸收,并能使其很快排出体外的功能之后,受到像加、苏、英、美、日等沿海各国的很大重视。人们多方面研究了褐藻胶抑制放射性锶和其他放射性元素在动物体内的吸收作用,以及所用褐藻胶的化学组分对阻吸作用的影响等,提供了丰富而有价值的资料。

2. Sr在海藻中的分布

海洋生物由于某种生理作用,具有从海水中富集某些元素的特殊能力,如以 $K = \frac{c(\text{生物})}{c(\text{海水})}$ 代表生物对元素的浓缩因子,有的褐藻对Fe的富积能力很强,如泡叶藻中 $K=5,700$,多囊墨角藻中 $K=3,400$ ^[37]。

一般海洋生物中Sr/Ca对海水中的Sr/Ca之比低于1,但惟有褐藻高,为1.2—3^[6](表1),这表明褐藻具有富积Sr的本能。我国产褐藻也证实有富积Sr的能力,可达数十倍^[3](表2)。

表1 海洋生物中Sr/Ca

生物	Sr/Ca 原子数比 × 10 ³
绿藻	3.0—3.6
褐藻	12.0—30.0
红藻	2.8—5.8
鱼类	1.5—3.2
(海水)	10)

表2 我国几种褐藻中Sr含量

褐藻	Sr含量 (mg/kg湿重)	浓缩因子 (K)
海蒿子 (<i>Sargassum pallidum</i>)	200—700	20—70
海带 (<i>Laminaria japonica</i>)	40—260	4—26

(注:海水中Sr含量以10mg/kg计)

褐藻从海水中吸收大量Sr,主要与所含褐藻胶结合成不溶性褐藻酸锶,存在于细胞壁中间。关于褐藻积累较多的锶元素的生理机能尚有待研究。

*褐藻胶,包括水溶性褐藻酸钠、钾、铵盐,以及水不溶性褐藻酸及其钙、铁盐等,但在市场上褐藻胶主要是指褐藻酸钠而言。

3. 褐藻胶对放射性锶的阻止吸收作用

Sr⁹⁰是原子武器爆炸后的裂变产物，半衰期28年，毒性很大，它广泛地分布在陆地和海洋中，因而陆地生物、海洋生物都受到一定程度的放射性污染，尤其当核爆炸时情况尤为严重。当受到污染的食物被吃入动物和人体内，Sr⁹⁰则经由胃肠道被吸收，通过血液循环而积累于骨骼中，长时期放出β射线，破坏机体，易引起骨肿瘤等疾病。因此，人们研究了从肠道排除Sr⁹⁰的各种方法。经过大量研究，现在已证明褐藻酸钠确能阻止放射性Sr在生物胃肠道内的吸收。它具有下述优点：①在肠道不被吸收；②无毒性；③对Sr有专性结合能力，而对Ca代谢无大影响；④对胃酸、胃酶有抵抗作用；⑤价格较便宜，资源多；因而被认为是比较理想的去污剂。

褐藻胶在生物体内对放射性Sr的阻止吸收过程如下^[44]（图1）：

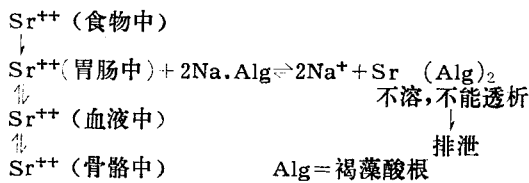


图1. 褐藻酸钠对放射性Sr的阻吸过程

4. 动物试验

1964年Skoryna等^[43]将褐藻酸钠加入Sr⁸⁵和Ca⁴⁵喂大鼠，发现能抑制Sr⁸⁹的吸收达50—80%。实测比

$$(\text{O.R.} = \frac{\text{Sr}^{89}/\text{Ca}^{45} \text{ (器官)}}{\text{Sr}^{89}/\text{Ca}^{45} \text{ (食物)}})$$

由0.32（对照）降至0.15（加褐藻胶），而对Ca⁴⁵无明显影响。其后相继有人用小动物鼠、猫、猪等试验了褐藻胶于放射性Sr⁸⁵或Sr⁹⁰的阻吸作用。如Van der Borgh等^[52]用Sr⁸⁵

和5%褐藻酸钠加到牛奶中，以此饲喂小猪，结果是Sr⁸⁵在体内的保留量降低6倍（对照/实验，下同），实测比由0.27（对照）降至0.07（加褐藻胶）。Harrison^[14]用褐藻酸钠和Sr⁸⁵饲喂大鼠，发现骨骼中Sr⁸⁵降低4.5倍，实测比由0.23降至0.07。他们^[15]还先用含10%褐藻胶（Manucol SS/LD/2，古罗糖醛酸含量71%）的食物饲喂大鼠3—4天，然后给服放射性锶，第6天后，抑制Sr⁸⁵的吸收6.5倍，实测比由0.25降至0.03。并且证明对Na、K、Ca、Mg、Fe、Zn、P等的吸收并不降低。

Kostial等^[29]将褐藻酸钠与磷酸钙同时加到饲料中，喂给已吞食Sr⁸⁵和Ca⁴⁷的大鼠，结果比对照能降低骨骼中Sr⁸⁵6.5倍，而Ca⁴⁷的吸收只降低3倍。Razumovskii等^[39]用大鼠对褐藻胶与果胶作了比较，证明褐藻胶对Sr⁸⁹的阻吸效果优于果胶。在喂褐藻胶的时间方面，试验了在喂Sr⁸⁹之前1.3小时，两者同时喂，以及10、30分钟后喂褐藻胶。3小时后测定股骨中Sr⁸⁹的保留量降低为：前1.3小时者为1.7倍，两者同时喂为6.1倍，10和30分钟后者分别为2.1倍和1.5倍。Stara^[46]用褐藻酸钠与Sr⁸⁵同时喂幼猫，整体内的Sr⁸⁵保留量可降低10倍。同时他还用猫作试验，证明已经积累到骨骼中的放射性Sr，还可重新分泌到肠道与褐藻胶结合，然后排出体外。由此可知，褐藻与放射同位素同时吃或在此之前吃，不仅有预防放射性Sr被肠道吸收的功能，而且可以将已积累到骨骼中的放射性Sr重新由肠道被褐藻胶排出，因而有治疗放射性锶中毒的效果。

Nezel^[34]在产卵母鸡饲料中加2.5—5%褐藻酸钠（1%无效），能使骨骼、肌肉和鸡蛋中的Sr⁸⁵保留量比对照降低20—50%。于奶牛饲料中添加褐藻酸钠时，则生成的牛奶中放射性Sr浓度也减少^[6]。

在我国，曾经试验了7种南方产马尾藻类褐藻胶在大白鼠中对Sr⁸⁵的阻吸效果，结果为对照的3.0—4.2倍，都比海带褐藻胶的效果为好。其中尤以裂叶马尾藻（*Sargassum siliquastrum*）的褐藻胶为明显，大型试验中，

阻吸效果为对照的3.7倍^[5]。

总之，用动物试验证实，褐藻酸钠确能降低放射性Sr在体内的保留量达6—10倍。从所做过的动物试验看，同位素与褐藻酸钠同时服用，阻吸效果最好，一般比对照可阻止Sr吸收达6倍以上，而在给与同位素之后半小时或更长时间服用褐藻胶，则只能阻吸2倍左右^[53]。

另外，用褐藻酸钙与Ca⁴⁵和Sr⁸⁹同时喂给大鼠，对Sr⁸⁹的阻吸效果与褐藻酸钠者相似。当长时期喂饲或处理慢性中毒时，效果比褐藻酸钠为好，因为褐藻酸钙可提供能吸收的Ca，减少过多的Na⁺（如用褐藻酸钠时）的吸收。但因褐藻酸钙为水不溶性，须服用干粉末或水悬浮体^[35]。

5. 人体试验

Hesp^[23]首次在一个健康成人身上试验，先口服0.36微居里Sr⁸⁵，20分钟后服用10克褐藻酸钠（Manucol SS/LD/2），5天后测全身和排泄物，确定Sr⁸⁵在体内的保留量降低8倍（见图2）

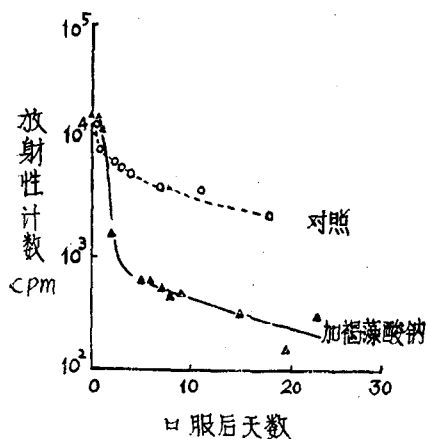


图2. 人体内放射性保留量变化

Sutton^[47]用古罗糖醛含量较高的褐藻酸钠（O.G.1.）与Sr^{87m}同时给四名成年人口服，2小时后血浆中的放射性Sr吸收量降低6倍。Hodgkinson^[24]让六个病人同时服用褐藻酸钠和Sr⁸⁵和Ca⁴⁵，结果能降低Sr吸收24

倍。实测比由对照病人0.6降低到服褐藻胶病人的0.09。Carr^[9]对四人进行了类似试验，可阻止Sr吸收4倍。

这样，不仅在动物身上，在人体内同样也证实褐藻胶能阻止放射性Sr在肠道的吸收。

褐藻胶每人每天食用8—10克对身体无毒性，对代谢无影响^[5,23,32]。用C¹⁴-褐藻酸钠喂养大鼠的试验证明，90%左右的褐藻胶被排出体外，基本上不能被吸收^[26]。

6. 褐藻胶对其他放射性同位素的作用

如上所述，褐藻胶已被证实对放射性锶有明显的阻吸作用，因此它是否能抑制其他两价的放射性同位素在动物或人体内的吸收，也引起人们的重视。

放射性镭Ra²²⁶（半衰期1,600年）如长时期存在于体内，其危害很大。从事核工业和表盘涂布的工人，有可能受到Ra²²⁶的污染。

Van der Borgh^[53]在给大鼠服Ra²²⁶Cl₂之前喂以含6%褐藻酸钠（M/G=0.7）的面包，检查股骨中的Ra²²⁶吸收降低了100倍；而同一实验中Ca⁴⁷吸收只减低1.2倍（比对照动物）。

他们^[54]还对因偶然事故受Ra²²⁶SO₄污染的一成年人试验用褐藻酸钠排除。在事故发生后12小时才服用褐藻胶，30小时开始吃含褐藻胶的面包，每天共吃15克褐藻胶，服用达20天。测定结果是：12天时全身保留量为1.3 × 10⁴微微居里，而头11天内总排泄为12 × 10⁴微微居里。这表明，原来存在于体内的Ra²²⁶在12天之后排除约90%。

Haug等^[18]试验过两价离子沉淀褐藻胶的最低浓度，其离子浓度顺序是：Ba < Pb < Cu < Sr < Cd < Ca < Zn < Ni < Co < Mn, Fe < Mg。从离子顺序看、Ba、Pb、Cd等似应比Sr更易同褐藻酸钠相结合。

Sutton等^[48]用大鼠实验褐藻酸钠对

Ba¹³¹ 和 Ba¹³³在肠道中的阻吸作用。实验表明,放射性钡在体内保留量减少,而粪便中同位素增多,证实褐藻酸钠确能抑制Ba在肠道中的吸收。

但褐藻胶对放射性 Pb 却无作用。Carr 等^[10]将褐藻酸钠 (G为71%) 喂给已饲予 Pb²⁰³的大鼠,试验 6 天,测定放射性在鼠体内和排泄物中的分布。结果是:食物中加10%褐藻胶反而增加了动物对Pb²⁰³的吸收,看来与食物条件无关。Harrison 等^[16]给三个成年人服用Pb²⁰³和褐藻酸钠,10天后,没有察觉到有阻止Pb²⁰³吸收的作用。

Silva 等^[42]用整体计数技术测量了褐藻酸钠 (Manucol SS/LD/2) 在鼠体内排除8种两价放射性元素的效果。吞服放射性元素之前先喂饲含20%褐藻酸钠的食物3天,然后观察3个星期。放射性元素在体内的保留时间降低效果为:

Ba¹³³ > Sr⁸⁵ > Sn¹¹³ > Cd¹⁰⁹ > Mn⁵⁴ > Zn⁶⁵ > Hg²⁰³ > Co⁶⁰。Ba¹³³放射性减低到对照值的3%; Cd¹⁰⁹和Mn⁵⁴则降至约50%; Co⁶⁰则无作用。

从实验结果可看出,两价的放射性同位素与褐藻胶的亲合力与Haug等提出的离子顺序并不相一致,如放射性Pb、Cd等都次于Sr,原因尚不清。

除对放射性同位素外,人们还研究了褐藻胶对某些有毒的重金属离子在动物身上的排除作用。

Cd是有毒的污染物,对骨代谢能引起严重疾病;还能引起肾损害、高血压、心脏病等。用降解的褐藻酸钠 (M/G=0.74) 在已吞食 CdCl₂ 的大鼠身上试验,结果能避免死亡^[42]。

7. 褐藻胶的化学组分对阻吸作用的影响

1955年以前人们只知褐藻胶是由 β-D-甘露糖醛酸单糖通过C1,4结合起来的多聚物。

1953年Fischer等^[12]首次发现褐藻胶除含有D-甘露糖醛酸 (M) 外,还有L-古罗糖醛酸 (G) 存在。褐藻胶中M和G的组分含量比值 M/G, 依褐藻的种类和生长季节而有显著的差异^[49]。

褐藻胶中的M含量约为30—70%,其余为G。在用褐藻胶作Sr⁹⁰阻吸试验的初期,就已证实有一定的阻止Sr⁹⁰在动物肠道中吸收的效果。至1967年Sutton^[47]发觉褐藻胶中G含量越高,阻吸效果越好。他用G含量为71%的褐藻酸钠 (Manucol SS/LD/2) 和G含量为97%的特制低聚古罗糖醛酸 (O.G.1) (参考“(4)沉淀水解法”)作比较,与Sr^{87m} (短半衰期2.8小时)同时加牛奶中,给四人口服,7小时后吃SS/LD/2者血浆和尿中的放射性降低64和75%;而吃O.G.1者则分别降低83和87%。Waldron-Edward报导^[55], M/G < 1 的褐藻酸钠能抑制Sr⁸⁹吸收达90%。这就表明,褐藻胶中G含量对Sr阻吸作用有直接关系。

Haug等^[20]用化学分析法研究褐藻胶组分与Sr的关系。即将褐藻胶用CaCl₂和Sr(NO₃)₂溶液混合处理,经过透析,分析褐藻胶凝胶与溶液中Sr/Ca,研究了褐藻胶中M和G含量对两种金属离子的亲和性的差异,即选择系数K,所得结果(图3)表明,甘露糖醛酸越少,即古罗糖醛酸越多的褐藻胶,其选择

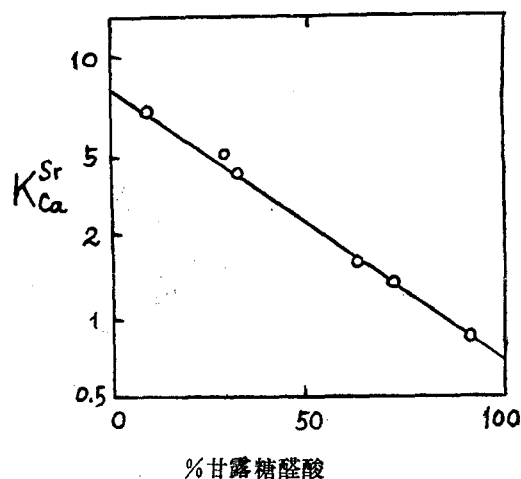


图3 褐藻胶中甘露糖醛酸 (M) 和古罗糖醛酸 (G) 含量对K_{Sr/Ca}的关系。

系数 K_{Ca}^{Sr} 越高。

$$K_{Ca}^{Sr} = \frac{\{Sr_g\}\{Ca_l\}}{\{Ca_g\}\{Sr_l\}} \quad (g: \text{凝胶}; l: \text{溶液})。$$

关于褐藻胶的化学成分，通过对褐藻胶进行酸水解、酶解等大量研究工作，已证明褐藻胶大分子中至少有G块 (-G-G-)、M块 (-M-M-) 和MG交替块 (-M-G-) 的存在，非常不均匀地组成复杂的分子链^[2]。它们在分子中的具体排列状况还不够清楚。

通过上述对动物和人体的大量实验，已确证从极北海带茎部分离出的褐藻胶（英国AIL

公司制造，商品名为Manucol SS/LD/2），G含量为71%，对放射性Sr的阻吸效果比较好。

Penman的分析结果^[36]表明，SS/LD褐藻胶中M/G < 1，G块为褐藻胶的50—60%，M块/G块为0.2—0.4。由此可知，惟有M/G低，M块/G块也低，G块含量高的褐藻胶对放射性Sr的阻吸效果最为适宜（参看表4）。

D-甘露糖醛酸（M）和L-古罗糖醛酸（G）的单糖分子量是一样的，都是(C₆H₈O₆)_n，但它们在分子空间结构上却有很大差异，以致在性质上带来显著的差别。

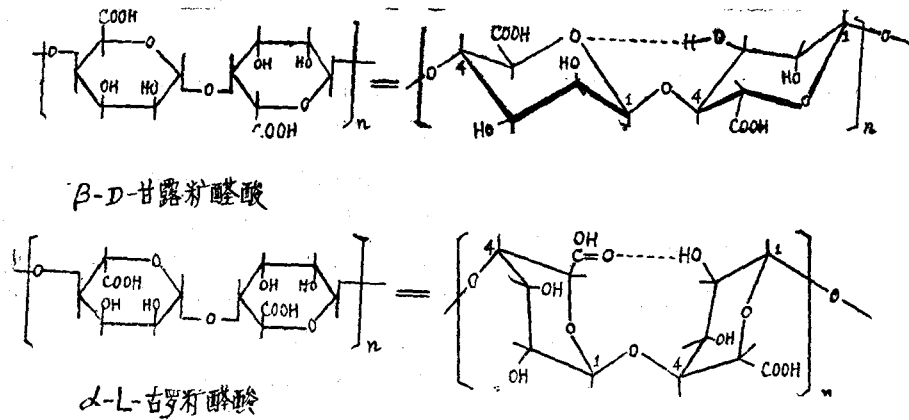


图4 甘露糖醛酸和古罗糖醛酸的平面与空间结构（虚线为氢键）

通过X-射线衍射图和红外线图谱的分析，Atkins等^[7,8]提出M和G在结构上的基本特征（见图4）。多聚甘露糖醛酸是带状双折叠的C1构象，为紧密压紧的片状结构，通过C1，4键合， β 构型。在-O(3)H和O(5)之间有分子内氢键；而多聚古罗糖醛酸分子链为双折叠螺旋状，为1a→4a两直立键相键合的1C椅型构象，链的一单糖的-O(2)H与另一单糖的O(6)D之间有链内氢键，因此其构象比1e→4e两平伏键键合的平带状多聚甘露糖醛酸更紧，有容纳水分子的空隙。L-古罗糖醛酸的实测密度为1.59克/厘米³，与一个单糖含有一个水分子的计算密度值1.60克/厘米³很相吻合。每个水分子为四方晶系近邻提供氢键，以2.8—2.9 Å距离同三个链相结合，因此，水分子起到重要的结合功能。古罗糖醛酸盐类的金属离子很可能象在褐藻酸形式时水分子所占据的同

样位置。甘露糖醛酸和古罗糖醛酸两种分子的构象都被分子内氢键所稳定，但因古罗糖醛酸的羧基氧原子比前者环氧的分负电荷（partial negative charge）为大，故它的刚性也大得多。

褐藻酸的羧基对两价金属离子有活泼的结合能力，这是人们早已知道的。Schweiger^[40,41]发觉乙酰化的褐藻酸钠（甚至一个糖醛酸上平均不到一个乙酰基）溶液中加入CaCl₂并不产生沉淀。因此他认为，褐藻胶与两价金属离子生成凝胶或沉淀，可能是金属离子（如Ca）在同一个链中相邻单位上的羧基之间形成离子键，并且Ca又与另一个链的相邻（成对的）羟基形成配价键，在链之间发生交联，形成网状结构的大分子（见图5）。对多数离子，成对的羟基必须是邻近的，也即属于同一个糖醛酸单位的，只有Cu⁺⁺和Cd⁺⁺也可

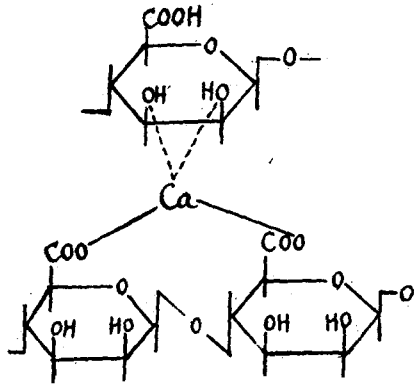


图5. 褐藻酸与重金属离子的结合形式

与单独的羟基螯合。形成络合物的强度，在很大程度上取决于金属离子，依下列顺序而减低：

Ba⁺⁺, Cd⁺⁺, Cu⁺⁺, Sr⁺⁺, Ni⁺⁺, Ca⁺⁺, Zn⁺⁺, Co⁺⁺和Mn⁺⁺。

以上阐述了褐藻胶中的甘露糖醛酸和古罗糖醛酸的空间结构与特殊性质，以及褐藻酸与金属离子可能的结合形式。但古罗糖醛酸(G)和古罗糖醛酸块(G块)对金属离子Sr、放射性Sr和Ba等为何有选择性较强的亲和力，以及又为何与放射性Pb无亲和力等等问题，都有待进一步研究阐明。

8. 如何制备高含量古罗糖醛酸的褐藻胶

(1) 原料

Haug等^[19]研究了褐藻中Sr/Ca与提取出来的褐藻酸化学组分的关系(图6)，得知褐藻中Sr的含量与褐藻胶中L-古罗糖醛酸(G)含量有直接关系，即G含量多者Sr/Ca也高。这与褐藻胶中G量越多，对Sr的吸收也越多的相互关系^[20]是一致的。

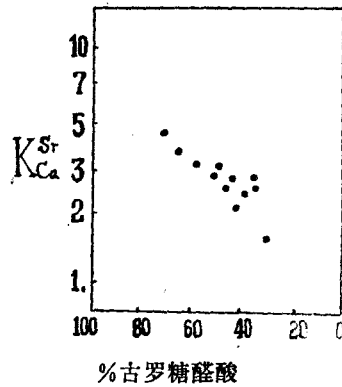


图6. 褐藻胶中的G含量与褐藻中 K_{Ca}^{Sr} 的关系

Enomoto等^[11]将三种褐藻与Sr⁸⁵和Ca⁴⁵混合，喂饲大鼠，36小时后比较了对Sr⁸⁵和Ca⁴⁵的阻吸效果：锯齿马尾藻(*Sargassum serratifolium*)藻体内的Sr⁸⁵保留量约为12%，羊栖菜(*Hizikia fusiforme**)和爱森藻(*Eisenia bicyclis*)次之，对照为30%，而对Ca⁴⁵都几乎无影响(图7)。这表明，褐藻胶中古罗糖醛酸的含量依种类而不同，阻吸效果亦不同。

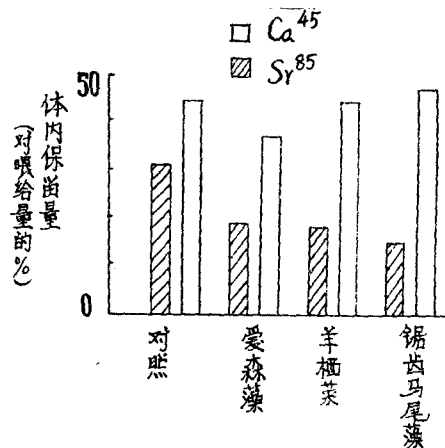


图7. 不同褐藻对放射性Sr和Ca的阻吸作用

Tanaka等^[49]从19份北美两岸产褐藻提取褐藻酸钠，试验在动物肠道中对放射性Sr和Ca的阻吸作用(表3)。

*即*Sargassum fusiforme*。

表 3. 从不同海藻分离的褐藻酸钠对放射性Sr在动物肠道中的阻吸作用

褐 藻 胶 来 源	阻吸作用* (%)		M/G	O. R. (实测比)
	Sr ⁸⁹	Ca ⁴⁵		
组 I (高效的)				
巨藻 (<i>Macrocystis pyrifera</i>)	80	45	2.37	0.36
名藻 (<i>Egregia menziensi</i>)	74	47	2.13	0.49
墨角藻 (<i>Fucus vesiculosus</i>)	70	44	2.85	0.54
海囊藻 (<i>Nereocystis leutkeana</i>) (a)	69	30	1.78	0.44
肋藻 (<i>Costaria costata</i>)	63	16	2.96	0.44
边翅藻 (<i>Alaria marginata</i>)	60	15	2.06	0.47
掌状海带 (<i>Laminaria digitata</i>)	60	30	1.99	0.57
组 II (中效的)				
泡叶藻 (<i>Ascophyllum nodosum</i>)	58	46	2.77	0.78
海带 (<i>Laminaria sp.</i>) 小藻体	57	1	2.86	0.43
海囊藻 (<i>Nereocystis leutkeana</i>) (b)	54	32	2.88	0.68
无齿墨角藻 (<i>Fucus edentatus</i>)	51	35	4.78	0.75
鹿角菜 (<i>Pelvetia sp.</i>)	50	1	3.45	0.51
掌状海带 (<i>Laminaria digitata</i>)	44	35	1.76	0.86
海囊藻 (<i>Nereocystis leutkeana</i>) 叶片	44	1	2.30	0.57
组 III (低效的)				
坐叶藻 (<i>Hedophyllum sessile</i>) (a)	35	46	6.69	1.20
坐叶藻 (<i>Hedophyllum sessile</i>) (b)	26	1	6.28	0.75
海带 (<i>Laminaria sp.</i>) 窄叶	34	9	5.12	0.73
海棕 (<i>Postelsia palmaeformis</i>) 茎部	26	47	3.65	1.40
边翅藻 (<i>Alaria marginata</i>)	3	34	6.48	1.47

$$\frac{\text{实验组的股骨中放射性 (Cpm)}}{\text{对照组的股骨中放射性 (Cpm)}} \times 100$$

$$O.R. = \frac{\frac{Sr^{89}\%}{Ca^{45}\%} (\text{骨中})}{\frac{Sr^{89}\%}{Ca^{45}\%} (\text{食物中})}$$

从表 3 所列结果可看出, 有的海藻(组 I)对抑制Sr⁸⁹吸收效率比较高, 可达60—80%。M/G为1.78—2.96, O.R. 为0.4左右; 中效的褐藻胶M/G虽也能在2左右, 但对Sr⁸⁹的阻吸效果只44%, 这可能因G多以-G-M-交替块形式存在; 低效者M/G一般在5—6以上。

以上都说明褐藻中古罗糖醛酸组分含量高者, 从海水中吸取Sr的能力也强; 由此分离出的褐藻胶在动物肠道中对Sr⁸⁹的阻吸作用也较大。

Penman等^[33]用p.m.r. 光谱仪对各种

不同来源的褐藻胶中的G和M进行定量。如表4所示, 褐藻胶的总M和G, 系包括M块(-M-M-), G块(-G-G-)和MG交替块(-M-G-)中的总量。经过部分酸水解后, 分离、测定出的M块、G块和MG交替块数值却真正反映褐藻胶的性质。MG交替块多的, 如细菌褐藻胶(见后述)能全溶于酸液中; G块多者对放射性Sr的阻吸效果最强。从巨藻(见表3, 对Sr⁸⁹阻吸作用为80%)和细菌的褐藻胶中的总M/G看, 大致相似, 但从G块含量和M块/G块之比看, 却相差非常大。如从极北海带茎

部分离出的褐藻胶的总M/G为0.4左右, 总G为71% (即Manucol SS/LD/2), 分离出的G块为60%左右, M块/G块为0.2左右, 是阻止放射性Sr吸收的最适材料。由此可见, 在制备富于古罗糖醛酸含量的褐藻胶时, 首先对各种褐藻中褐藻胶的总M/G、M块、G块及M块/G块含量进行研究, 是很必要的。唯有选择古罗糖醛酸含量高的原料才能制成对放射性Sr阻吸效果好的褐藻胶。

据Haug等^[22]报导, 幼藻体M含量较多, 而老的藻体中古罗糖醛酸含量多。如墨角藻的幼嫩组织和衰老组织中的M/G值分别为2.2和0.6; 掌状海带的新叶、老叶和茎部的M/G值分别为2.3、1.35和1.15; 极北海带则分别为1.9、1.25和0.6。由此可见, 采用多年生海

藻的年老叶部、茎部等作原料, 制备对放射性锶阻吸效果高的褐藻胶是比较适宜的。

(2) 分级沉淀法

褐藻中可加入适量无机盐使M和G两个组分分开来。Haug等^[17]于褐藻酸钠溶液中加入不同种类、不同离子强度的无机盐类, 使褐藻胶分级为不溶部分和可溶部分, 各部分中的M和G含量有显著的差别。如表5所示, 掌状海带的褐藻胶用KCl沉淀者, M较多; MnCl₂沉淀者, G较多; 而以MgCl₂+乙醇沉淀一次, M/G可达0.93, G较多。极北海带茎部的褐藻胶中G含量最多, M/G=0.5, 经以Mg⁺⁺处理后可降至0.37。由此可见, 用G含量高的原料经沉淀剂分级后, 比较容易制备出

表4 不同来源的褐藻胶中M和G含量

褐藻胶来源	褐藻胶中总量%		M/G	褐藻胶中的块体%			M块/G块
	M	G		MG交替块	M块	G块	
极北海带 (<i>Laminaria hyperborea</i>)	29	71	0.41	26.8	12.7	60.5	0.21
极北海带 (<i>Laminaria hyperborea</i>)	28	72	0.38	19.5	14.5	66.0	0.22
极北海带 (<i>Laminaria hyperborea</i>)	38	62	0.62	30.4	20.3	49.3	0.41
泡叶藻 (<i>Ascophyllum nodosum</i>)	56	44	1.29	41.0	38.4	20.7	1.86
泡叶藻 (<i>Ascophyllum nodosum</i>)	53	47	1.14	48.4	32.3	19.4	1.67
泡叶藻 (<i>Ascophyllum nodosum</i>)	54	46	1.17	38.4	38.0	23.6	1.61
巨藻 (<i>Macrocystis pyrifera</i>)	58	42	1.38	41.7	40.6	17.7	2.29
棕色固氮菌 (<i>Azotobacter vinelandii</i>)	60	40	1.50	81.7	17.8	0.5	35.6

表5 不同分级方法所得各部分中的M/G比值

样品	分级沉淀剂	沉淀次数	沉淀%	M/G 比值	
				不溶部分	可溶部分
掌状海带 褐藻胶 M/G=1.6	KCl	2	50	2.3	1.05
	MnCl ₂	2	50	1.03	2.0
	0.3N MgCl ₂	1	17	0.7	1.8
	0.5N MgCl ₂ + 0.012N CaCl ₂	1	50	1.06	2.6
	0.15N MgCl ₂ , 3%乙醇	1	50	0.93	2.8
极北海带 茎部 褐藻胶 M/G=0.5	0.08N MgCl ₂ + 0.003N CaCl ₂	1	50	0.45	0.58
	0.4N MgCl ₂	1	60	0.37	0.65

G 含量高的褐藻胶。

(3) 水解法

一般所用的褐藻胶的粘度都比较高。Tana-ka 等^[50]将褐藻胶加酸水解 6 小时后, 粘度下降, M/G 比值下降, 古罗糖醛酸含量提高, 同

时对 Sr⁸⁹ 在大鼠肠道中的阻吸效果也提高了。从表 6 结果可看出, 对 G 含量较少的褐藻胶, 用草酸或 1N H₂SO₄ 水解后, G 含量提高的比较多, 即 M/G 降低, 而且对 Sr⁸⁹ 阻吸效果也较好。

表 6 不同水解用酸与水解产物的 M/G 和阻吸作用的关系

样 品	水 解 用 酸	降解产物 得 率 %	相对粘度 (25℃)	M/G	阻 吸 %	
					Sr ⁸⁹	Ca ⁴⁵
1. 褐藻酸钠(工业品)			149	2.54	46.2	33.0
	1N H ₂ SO ₄	51	1.33	2.01	60.5	33.8
	2N H ₂ SO ₄	22	1.31	2.00	71.0	30.2
	1M (COOH) ₂	13	1.32	1.51	77.2	33.7
2. 褐藻酸钠(极北海带)			7.07	1.00	68.9	42.8
	1N H ₂ SO ₄	77	1.34	0.34	89.3	52.0
	2N H ₂ SO ₄	67	1.34	0.45	85.8	54.0
	1M (COOH) ₂	76	1.35	0.50	84.8	49.9
3. 褐藻酸钠(掌状海带)			23.4	1.53	71.2	56.9
	1N H ₂ SO ₄	44	1.30	0.62	87.6	11.3
	2N H ₂ SO ₄	43	1.27	0.72	56.8	26.9
	1M (COOH) ₂	45	1.31	0.67	72.4	29.2

Skoryna 等^[44]则用草酸水解褐藻胶, 水解物经调正 pH, 所得产品的 M/G 可达 0.27。分离步骤如下: 将褐藻酸钠用 1M 草酸水解, 不溶物加 Na₂CO₃ 溶解, 经透析后即降解的褐藻酸钠, 调 pH 至 2.85, 则得不溶物沉淀, 为多聚古罗糖醛酸, 可溶物即为多聚甘露糖醛酸。所得各部分的 M/G 比值以及它们在动物肠道中对放射性锶和钙的阻吸作用如表 7 所示。

表 7 草酸水解和调正 pH 之后所得各部分的 M/G 和阻吸 %

水 解 产 物	M/G	阻 吸 %	
		Sr ⁸⁹	Ca ⁴⁵
未降解的褐藻酸钠	1.02	63	36
降解的褐藻酸钠	0.69	77	35
多聚甘露糖醛酸	11.1	64	32
多聚古罗糖醛酸	0.27	85	30

对 Sr⁸⁹ 的阻吸效果由原来的 63% 增高至 85%, 而对 Ca⁴⁵ 的阻吸作用无大影响。这种水解、调 pH 法, 是制备多聚古罗糖醛酸的较简易的一种方法。

(4) 沉淀水解法

Humphreys^[25] 使用选择沉淀与部分水解结合的方法制备高 G 含量的低聚古罗糖醛酸。即于 1% 褐藻酸钠 (含 0.35N MgCl₂) 中加 2% 乙醇使产生沉淀, 离心分离出褐藻酸镁, 分散于水中, 加 HCl 调 pH 至 1.5, 离心分离出褐藻酸沉淀, 水洗, 分散到 1/4 体积的水中, 加 NaOH 中和, 加入 1/10 体积的 25% NaCl 和半体积的乙醇, 生成的褐藻酸钠沉淀以 50%、75%、无水酒精逐步洗涤, 真空干燥, 即为 G 含量为 85—90% 的低聚古罗糖醛酸 (O.G.1)。取此产物 1 份溶于 75 份水中, 加入 20 份 5NHCl,

将生成的褐藻酸沉淀同1N HCl混合，置封管中，100°C加热6小时，离心，沉淀用水洗，NaOH中和，乙醇沉淀，真空干燥，即为G含量达97%的低聚古罗糖醛酸（简称O.G.1），得率为12—15%， $(\alpha)_D^{25} - 128^\circ$ (C1.0, 水)，L-古罗糖醛酸含量97%，聚合度13。

Пятковская等^[56]将掌状海带和囊叶藻(*Cystoseira barbata*)的褐藻酸钠用MgCl₂+乙醇或MgCl₂+CaCl₂分级处理，得到的沉淀，以HCl或草酸进行部分酸水解，沉淀加碱转化为Na盐，加HCl调pH至3.2—3.5，所得沉淀产物的分子量为1,000—37,000，M/G 0.14—0.8左右。在静态条件下，试验其对Sr⁹⁰和

Ca⁴⁵的吸收性能，证明G含量高的，对Sr⁹⁰的吸收能力也增高。

(5) 酶解法

我们已知，褐藻胶可以受到某些酶的作用而降解，粘度急速下降。这些酶可总称为褐藻酸酶，可来自陆地和海洋的不同来源。近来已明确，从某些细菌、海洋动物中可以分离出某些酶，有的只降解甘露糖醛酸段节；有的只降解古罗糖醛酸段节。这些酶对褐藻胶的降解有两种形式：①糖苷键的水解；②从降解链的非还原末端脱水，形成双键^[36]，(见图8)。

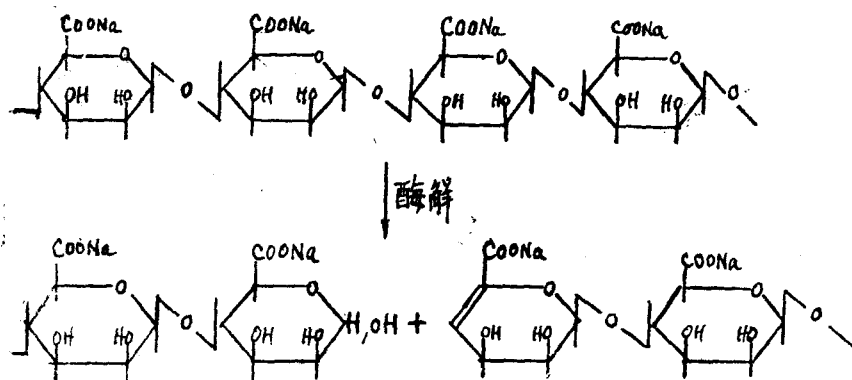


图8 褐藻胶的酶解反应

Nakada等^[34]从鲍鱼的肝胰脏中用 Sephadex G-25层析柱分离出两种褐藻酸酶：一种专裂解 β -1,4键合的D-甘露糖醛酸，不规则地作用于内部键；另一种专裂解 α -1,4键合的L-古罗糖醛酸，作用于靠近链的末端。Kashiwabara等^[28]指出，海洋软体动物的褐藻酸酶能降解多聚甘露糖醛酸链；而细菌中的褐藻酸酶可降解多聚古罗糖醛酸链。

Skoryna等^[45]用从鲍鱼分离出的裂合酶处理褐藻酸钠，降解产物经透析、浓缩后，加30%乙醇得沉淀I，再追加乙醇至60%，又得沉淀II。分别试验了各沉淀对Sr⁸⁵在动物肠道中的阻吸作用。如表8所示，褐藻胶经裂合酶处理后，甘露糖醛酸链受到降解，而G含量相对地提高(M/G=0.13)，从而对Sr⁸⁵的阻吸

效果由55%提高至81%。30%乙醇沉淀者比60%者为好。

表8 酶解后各部分中的M/G和阻吸%

阻吸剂	M/G	对Sr ⁸⁵ 的阻吸%
未降解的褐藻酸钠	1.00	55
降解的褐藻酸钠		
乙醇沉淀I	0.13	81
乙醇沉淀II	0.42	68

用酶解法制备低聚古罗糖醛酸，也是一种比较简易的方法。

(6) 差向异构法

甘露糖醛酸和古罗糖醛酸在结构式上主要在C5上呈相反的表现。Haug等^[21]从棕色固

氮菌的培养液中分离出 C5-差向异构酶, 在有一定浓度CaCl₂存在下, 用以处理泡叶藻褐藻胶, 于20°C培养20小时, 然后加乙醇沉淀, 沉淀以0.3M HCl 100°C水解2小时, 则MG交替块大部分变为可溶性, 进入溶液; 而不溶部

分加碱溶后, 调节pH至2.85, 可溶部分为M块, 出现的不溶部分为G块。由表9所列结果可看到, 经C5-差向异构酶处理后M量增加, pH2.85不溶部分, 即G块增加。

表9 C5-差向异构酶处理前后的M含量变化

褐藻胶样品	甘露糖醛酸(%)	0.3M HCl水解 后可溶部分(%)	不溶部分(%)	
			pH2.85可溶	pH2.85不溶
酶处理前	92	9.1	80.5	10.4
酶处理后	49	31.0	17.2	51.8

(7) 膜过滤法

Tanaka等^[51]将极北海带褐藻胶用1M草酸部分降解, 产物用前法^[44]分级成多聚甘露糖醛酸和多聚古罗糖醛酸。后者在同样条件下进一步降解, 使用Amicon公司出品的Diaflo超过滤膜(PM-10和-30)过滤。取滤不下的部分用大鼠试验对Sr⁸⁹的阻吸效果为81—84%, 经测定, 其适宜分子量约为30,000, 即聚合度约150 (参照(4) Humphreys制备的多聚古罗糖醛酸的聚合度为13^[26])。

(8) 氧化还原解聚法

Humphreys等^[27]将极北海带褐藻酸钠(Manucol SS/LD/2, G含量71%)以硫酸亚铁和过氧化氢处理一定时间, 加酸沉淀, 则G含量可增至88%。

(9) 辐射法

将Manucol SS/LD/2用大约1兆电子伏的r-射线照射, 总照射量为40Mrad, 照射后古罗糖醛酸量增加至92%^[27]。

(10) 细菌法

Linker等^[31]首次从绿脓杆菌(*Pseudomonas aeruginosa*)分离出含有部分乙酰化的褐藻胶, 通常M量比G量多。

Gorin等^[13]则发现棕色固氮菌(*Azoto-*

bacter vinelandii)也能生成一种胞外多糖, 证实为部分乙酰化的褐藻胶。Larsen等^[30]测定此胞外多糖每一个糖醛酸含有0.2乙酰基。基本组分与褐藻胶相同: 含有MG交替块、G块和M块。他们将棕色固氮菌于一定组分的培养液(30°C)中摇动培养。发现培养液中Ca⁺⁺的存在直接影响G的生成量。从表10结果可看出Ca⁺⁺浓度在0.3mM时, 所生成的褐藻胶M/G最低, 即G量最高, 乙酰度为0.2左右。

表10 棕色固氮菌的培养条件与生成褐藻胶的M/G

培养液	Ca ⁺⁺ (mM)	胞外多糖 (mg)	M/G	乙酰度
葡萄糖、K ₂ HPO ₄ 、 MgSO ₄ 、FeSO ₄ 、 NaMoO ₄ 、NH ₄ OAc	0.03	171	4.6	0.35
	0.1	228	4.6	0.20
	0.34	360	0.35	0.24
	1.0	275	1.6	0.23
	3.4	312	1.5	0.20
同上	0.1	210	4.1	0.19
	0.34	273	0.9	0.09
	3.4	302	1.1	0.03

这些细菌同褐藻在生物学上虽没有什么直接联系, 但它们却能产生在化学结构上与褐藻胶相似的多糖。并且人们可以通过控制培养介质而改变其中古罗糖醛酸的含量, 这是颇有理论意义和现实意义的。

9. 结 束 语

至今大量实验已证实褐藻胶确是排除和预防某些金属离子,特别是放射性同位素 Sr、Ra、Ba 等污染物的比较理想的排污剂。对于从事放射性工作和矿山作业的人员,不仅平时定时口服,能够预防,而且临急时口服还能达到治疗放射性和非放射性重金属的中毒。自从证实褐藻胶中古罗糖醛酸含量特别是古罗糖醛酸块(-G-G-)含量,同对放射性Sr的阻吸效果有直接关系以来,许多国家的科学工作者近十年来对褐藻胶进行了各种化学的、生化的方法处理,以提高有效成分古罗糖醛酸的含量,从而提高对放射性同位素的阻吸效果等试验,引起人们很大的兴趣。

到目前为止,各种提高古罗糖醛酸含量的方法中,较简易的方法是将褐藻胶片先用部分酸水解或酶解,然后以分级沉淀法分离。今后,尚须进行多方面研究工作,以寻找更适于大规模制备的方法。

甘露糖醛酸块和古罗糖醛酸块对各种因素的反应不同,部分酸水解和海洋软体动物中的褐藻酸酶能使多聚甘露糖醛酸降解,而相对地保留古罗糖醛酸。后者含量多者耐水解,比较稳定。因此,测定各种经济褐藻中的M/G和G块含量及其变化,不仅有利于寻找高效能的放射性铯去污剂,而且对于进一步研究褐藻胶粘度的稳定性及预防降解办法,也是很有意义的。

要制备G块含量高的褐藻胶,必须先对制备的原料的种类、生长季节等做细致的研究。我国工业用褐藻胶主要系用人工养殖的海带生产的。所用原料海带是一年生的,估计褐藻胶中G含量较少,M/G较大,因此,首先必须研究我国各地区养殖的海带中所含M块、G块和MG交替块含量,以及它们的变异。另外,我国沿海还自然生长着资源丰富的马尾藻类。它们的种类繁多,有一百多种,资源庞大,估计至少有1万吨(干重)。它们所含的褐藻胶,不论在质和量上都是不错的^[4]。动物实验已证

明马尾藻类褐藻胶对Sr⁸⁵的阻吸效果优于海带褐藻胶^[5],这暗示着马尾藻因系多年生植物,所含褐藻胶中的G含量可能比较高。因此需要对其中所含M和G的量及其存在形态做详细的研究,为有效地开发利用我国沿海特别是南方产马尾藻资源提供有用、可靠的科学依据。

参 考 文 献

- [1] 纪明侯, 1976. 国外褐藻胶的应用研究现状. 海藻工业资料2: 40—57.
- [2] 纪明侯, 1975. 褐藻胶的化学组成与结构. 海藻工业资料1: 33—47.
- [3] 纪明侯、张燕霞, 1962. 海藻微量元素的研究. 海洋与湖沼4(1—2): 38—48.
- [4] 纪明侯、史升耀、曾呈奎, 1962, 马尾藻褐藻胶的研究
Ⅱ. 海蒿子褐藻胶的质和量的季节变化. 海洋科学集刊1(1): 159—164.
Ⅲ. 我国沿海产几种马尾藻所含褐藻胶的质与量的测定.
同上1(1): 165—169.
- [5] 北京401所、后字236部队二所, 1974. 褐藻酸钠阻止胃肠道放射性铯吸收的研究. 放射医学与防护资料汇编4: 45—64.
- [6] 市川龙资, 1969. 放射性ストロンチウムとアルギン酸 化学と生物 7(4): 208—211.
- [7] Atkins, E. D. T., T. A. Nieduszynski, W. Mackie, K. O. Parker, and E. E. Smolko, 1973. Structural components of alginic acid. I. The crystalline structure of poly- β -D-mannuronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies. *Biopolymers*, 12(8): 1865—1878.
- [8] Atkins, E. D. T., I. A. Nieduszynski, K. D. Parker, and E. E. Smolko, 1973. Structural components of alginic acid. II. The crystalline structure of poly- α -L-guluronic acid. Results of X-ray diffraction and polarized infrared studies. *Ibid.*, 12(8): 1879—1887.

- [9] Carr, T. E. F., G. Harrison, E. Humphreys, and A. Sutton, 1968. Reduction in absorption and retention of dietary Sr in man by alginate. *Int. J. Radiat. Biol.* 14 (3): 225-233. (CA 70: 26148z)
- [10] Carr, T. E. F., J. Nolan, A. Durakovic, 1969. Effect of alginate on the absorption and excretion of Pb²⁰³ in rats fed milk and normal diets. *Nature*, 224 (5224): 1115.
- [11] Enomoto, Y., and R. Ichikawa, 1968. Strontium-85 and calcium-45 uptake by rat from brown seaweeds. *J. Rad. Res.*, 9 (1): 26-28.
- [12] Fischer, F. G., und H. Dörfel, 1955. Die polyuronsäuren der Braunalgen (kohlinhydrate der Algen I). *Hoppe-Seyler's Zeit. physiol. Chem.*, 302: 186-203.
- [13] Gorin, P. A. J. and J.F.T. Spencer, 1966. Exocellular alginic acid from *Azotobacter vinelandii*. *Can. J. Chem.*, 44 (9): 993-998.
- [14] Harrison, G., E. Humphreys, A. Sutton and H. Shepherd, 1966. Strontium uptake in rats on alginate supplemented diet. *Science*, 152: 655-656.
- [15] Harrison, G. E., 1968. Absorption of strontium in rats on alginate supplemented diet. *Proc. Symp. Diagnosis and Treatment of Deposited Radionuclides*. 333.
- [16] Harrison, G. E., T. E. F. Carr, A. Sutton, E. R. Humphreys, and J. Rundo, 1969. Effect of alginate on the absorption of lead in man. *Nature*, 224 (5224): 1115-1116.
- [17] Haug, A., and O. Smidsroed, 1965. Fractionation of alginates by precipitation with calcium and magnesium ions. *Acta Chem. Scand.*, 19 (5): 1221-1226.
- [18] Haug, A., and O. Smidsroed, 1965. The effect of divalent metals on the properties of alginate solutions. II. Comparison of divalent metal ions. *Acta Chem Scand.*, 19(2): 341-351.
- [19] Haug, A., and O. Smidsroed, 1967. Strontium, calcium and magnesium in brown algae. *Nature*, 215(5106): 1167.
- [20] Haug, A., and O. Smidsroed, 1967. Strontium-calcium selectivity of alginates. *Nature*, 215 (5102): 757.
- [21] Haug, A., and B. Larsen, 1971. Biosynthesis of alginate Part II. Polymannuronic acid C-5-epimerase from *Azotobacter vinelandii*. *Carbohydr. Res.*, 17(2): 297-308.
- [22] Haug, A., B. Larsen, and O. Smidsroed, 1974. Uronic acid sequence in alginate from different sources. *Carbohydr. Res.*, 32(2): 217-225.
- [23] Hesp, R., and B. Ramsbottom. 1965. Effect of sodium alginate in inhibiting uptake of radiostrontium by the human body. *Nature*, 208(5017): 1341-1342.
- [24] Hodgkinson, A., B. Nordin and O. B. C. Hambleton, 1967. Radiostrontium absorption in man: Suppression by calcium and by sodium alginate. *Can. Med. Ass. J.* 97(19): 1139-1143.
- [25] Humphreys, E. R., 1967. Preparation of oligoguluronide from sodium alginate. *Carbohydr. Res.*, 4 (6): 507-509.
- [26] Humphreys, E. R., and J. Triffit, 1968. Absorption by the rat of alginate labelled with Carbon-14. *Nature*, 219 (5159): 1172-1173.
- [27] Humphreys, E. R., and G. R. Howells, 1971. Degradation of sodium alginate by r-irradiation and by

- oxidative-reductive depolymerization. *Carbohydr. Res.*, 16(1): 65-69.
- [28] Kashiwabara, Y., H. Suzuki, and K. Nisizawa, 1969. Alginate lyases of *Pseudomonas*. *J. Biochem.*, 66(4): 503-512.
- [29] Kostial, K., T. Maljković, M. Kadić, R. Manitašević and G. E. Harrison, 1967. Reduction of the absorption and retention of Sr in rats. *Nature*, 215(5097): 182.
- [30] Larsen, B., and A. Haug, 1971. Biosynthesis of alginate I. Composition and structure of alginate produced by *Azotobacter vinelandii*. *Carbohydr. Res.*, 17(2): 287-296.
- [31] Linker, A., and R. S. Jones, 1964. A polysaccharide resembling alginic acid from a *Pseudomonas* micro-organism. *Nature*, 204(4954): 187-188.
- [32] Millis, J., and F. B. Reed, 1947. Effect of sodium alginate on the absorption of calcium. *Biochem. J.*, 41:273-275.
- [33] Nakada, H. I., and P. C. Sweeny, 1967. Alginic acid degradation by eliminases from *Abalone*. *heptapancreas*. *J. Biol. Chem.*, 242(5): 845-852.
- [34] Nezel, K., 1973, Experiments with laying hens to reduce the retention of strontium-85. *Arch, Gefluegelk*, 37(3): 97-101. (CA 80:10784Z)
- [35] Paul, T. M., S. C. Skoryna, and D. Waldron-Edward, 1966. Studies on the inhibition of intestinal absorption of radioactive strontium. V. The effect of administration of calcium alginate. *Canad. Med. Ass. J.* 95(19): 957-960.
- [36] Penman, A., and G. R. Sanderson, 1972. A method for the determination of uronic acid sequence in alginates. *Carbohydr. Res.*, 25:273-282.
- [37] Polikarpov, G. G., 1966. "Radioecology of aquatic organisms", North-Holland, Amsterdam.
- [38] Preiss, J., and G. Ashwell, 1962. Alginic acid metabolism in bacteria I. Enzymatic formation of unsaturated oligosaccharides and 4-deoxy-L-erythro-5-hexoseulose uronic acid. *J. Biol. Chem.*, 237(2): 309-316.
- [39] Razumovskii, N. O. and O. L. Torchinskaya, 1967. The possibility of using food additives for the prevention of Sr⁹⁰ accumulation in the organism. *Med. Radiol.* 12(4): 88-89. (CA67:18380s)
- [40] Schweiger, R. G., 1962. Acetylation of alginic acid. II. Reaction of algin acetates with calcium and other divalent ions. *J. Org. Chem.*, 27(5): 1789-1791.
- [41] Schweiger, R. G., 1964. Complexing of alginic acid with metal ions. *Kolloid-Zeit. und Zeitschrift für Polymere*. 196(1): 47-53.
- [42] Silva, A. J., D. G. Fleshman, and B. Shore, 1970. The effect of sodium alginate on the absorption and retention of several divalent cations. *Health Physics*, 9:245-251.
- [43] Skoryna, S., T. Paul, and D. Waldron-Edward, 1964, Studies on inhibition of intestinal absorption of strontium, I. Prevention of absorption from ligated intestinal segments. *Can. Med. Ass. J.*, 91(6): 285-288.
- [44] Skoryna, S. C., K. C. Hong, and Y. Tanaka, 1970. Effect of fractionation products of marine algae on intestinal absorption of metal ions. *Proc. Conf. Marine Sci.*, Paper No. 12.

- [45] Skoryna, S. C., K. C. Hong, and Y. Tanaka, 1972. The effect of enzymic degradation products of alginates on intestinal absorption of radiostrontium. *Proc. 7th Int. Seaweed Symp.*, 605—607.
- [46] Stara, J. F., and D. Waldron-Edward, 1968. Repressive action of sodium alginate on absorption of radioactive Sr and Ca in cats. *Proc. Symp. Diagnosis and Treatment of deposited Radionuclides*, 340.
- [47] Sutton, A., 1967. Reduction of strontium absorption in man by the addition of alginate to the diet, *Nature*, 216 (5119): 1005—1007.
- [48] Sutton, A., E. R. Humphreys, H. Shepherd, G. R. Howells, 1972, Reduction in the retention of radioactive barium in rats following the addition of sodium alginate derivatives to the diet. *Int. J. Radiat. Biol.*, 22 (3): 297—300.
- [49] Tanaka, Y., D. Waldron-Edward, and S. C. Skoryna, 1968. Inhibition of intestinal absorption of radioactive strontium. VIII Relation of biological activity to chemical composition of alginates obtained from North American seaweeds. *Can. Med. Ass. J.*, 99 (4): 169—175.
- [50] Tanaka, Y., S. C. Skoryna, and D. Waldron-Edward, 1968. Studies on the inhibition of intestinal absorption of radioactive strontium. VI. Alginate degradation products as potent *in vivo* sequestering agents of radioactive strontium. *Canad. Med. Ass. J.*, 98 (25): 1179—1181.
- [51] Tanaka, Y., A. J. Hurlburt, L. Angeloff, S. C. Skoryna, and J. F. Stara, 1972. Application of algal polysaccharides as *in vivo* binders of metal pollutants. *Proc. 7th Int. Seaweed Symp.*, 602—604.
- [52] Van der Borght, O., J. Colard, S. Van Puymbroeck, and R. Kirchmann, 1966. Radiocontamination from milk in piglets (swine); Influence of sodium alginate on the Sr⁸⁵/Cs¹⁴⁴ ratio of the body-burden and on the comparative Sr⁸⁵/Ca⁴⁵ absorption. Radioecological concentration processes proceedings, 589, Pergamon Press.
- [53] Van der Borght, O., S. Van Puymbroeck, and J. Colard, 1971. Intestinal absorption and body retention of 226-radium and 47-calcium in mice: effect of sodium alginate, measured *in vivo* with Ge (Li) detector. *Health Physics*, 21 (2): 181—196.
- [54] Van der Borght, O., J. Colard, and R. Boulenger, 1972, Human faecal Ra²²⁶ excretion shortly after a RaSO₄ dust contamination with alginate treatment. *Health physics*, 23 (2): 240—243.
- [55] Waldron-Edward, D., 1967. Use of alginate in the prevention and treatment of radiostrontium toxicity. *Drugs Sea, Trans. Symp.*, 267—275.
- [56] Пятковская, Н. А., и Долматова, М. Ю., 1972. О возможностях повышения сорбции радиоактивного стронция альгинатами. *Радиохимия*, 14 (5): 663—667.