

Мосталыгина Л.В., канд. хим. наук,
Костин А.В., ст. преподаватель,
Кокшарова Ю.В., студент
Викулин Д.И., студент
Курганский государственный университет

СОРБЦИЯ ИОНОВ КАДМИЯ ТАЛЛОМАМИ КУСТИСТЫХ ЛИШАЙНИКОВ ФЛОРЫ ЗАУРАЛЬЯ (*CLADONIA SYLVATICA*, *S. CORNUTA*)

analyt@kgsu.ru

Загрязнение различных объектов природной среды ионами тяжелых, среди которых большую опасность представляют ионы кадмия, продолжает нарастать. Нами изучены в качестве сорбционной среды два вида лишайников рода Кладония: кладония лесная (*Cladonia sylvatica*) и кладония рогатая (*Cladonia cornuta*), весьма распространенные в Зауралье. Сорбционное равновесие устанавливается в системе «лишайник – модельный раствор соли кадмия» через 45 минут. Показано, что кладония рогатая проявляет более высокую сорбционную активность в отношении ионов кадмия. Впервые проведена механохимическая активация образцов лишайников. Это позволило повысить сорбционную активность природных материалов в 3 раза

Ключевые слова: лишайники, кадмий, сорбция, механическая и химическая активация.

Введение. В 70-х годах прошлого века загрязнение кадмием объектов окружающей среды послужило толчком для развития на новом витке электрохимических методов анализа, в частности полярографических. Проблема обнаружения и определения малых концентраций кадмия была решена. Однако, содержание их в окружающем человека пространстве за это время не уменьшилось, а возросло. Ионы кадмия поступают в объекты окружающей среды из неочищенных стоков химических предприятий, предприятий по производству красителей, заводов по производству цветных металлов, гальванических производств, из фосфатных удобрений, при сжигании жидкого и твердого топлива. Через почву и растения большая часть ионов кадмия попадает в организм человека и животного. Высокие концентрации ионов кадмия в организме человека приводят к нарушению функций печени и почек, а также к деформации скелета.

Для очистки объектов окружающей среды и организма человека от соединений кадмия перспективно рассматривать природные сорбенты. Их применение оправдывается экономической выгодной. Они не вносят дополнительных загрязнений в окружающее пространство, нет проблем с их утилизацией. Использование лишайников в качестве энтеросорбента имеет преимущества перед такими известными, например, как активированный уголь. Эти организмы талломного строения, представляющие симбиоз грибов (микобионтов) и водорослей (фотобионтов) содержат в своем составе около 250 соединений, в том числе около 75 специфических лишайниковых веществ, витамины, аминокислоты, ферменты. Входящие в состав лишайников уг-

леводы: хитин, полисахарид лихенин (лишайниковый крахмал), изолихенин, гемицеллюлозы, дисахариды, пектиновые вещества обеспечивают сорбционную активность лишайников. Состав лишайниковых веществ в разных ареалах может существенно отличаться.

Методология. Собранные лишайники сортировали, тщательно очищали от примесей и сушили на стеллажах, распределив тонким слоем, в течение двух суток при комнатной температуре. В исследованиях применяли нативный высушенный материал и активированный порошок лишайников. Предварительно нами проведена механоактивация природного материала путем измельчения сухих лишайников на бытовой мельнице. Затем сырье смешивали с твердым гидрокарбонатом натрия в количестве 1% от массы лишайника, перемешивали и растирали в фарфоровой ступке (твердофазная активация). Таким образом, исследованы нативные и механохимически активированные образцы.

Исследование сорбционных свойств биоматериала проводили в интервале концентраций Навеску мха или лишайника массой 0,5000г помещали в коническую колбу, приливали раствор нитрата кадмия (II) с соответствующей концентрацией и оставляли на 45 минут. Кинетику сорбции изучали методом ограниченного объема. Время контакта сорбента с образцом составляло от 15 минут до 90 минут (статический режим). Содержание ионов кадмия в растворе до и после сорбции определяли потенциометрически с использованием свинецселективного электрода марки ХС-Pb-001 на рН-метре - иономере «Эксперт — 001-3.0, электрод сравнения - хлоридсеребряный и комплексонометрически.

Для всех измерений $n=3$; $p=0,95$; $t_{p,f}=4,30$.

Сорбцию, a (ммоль/г), определяли по формуле:

$$a = \frac{(C_0 - C_{\text{равн.}}) \times V_k}{m_{\text{нав.}}},$$

где C_0 – начальная концентрация соли свинца в модельном растворе, моль/л; $C_{\text{равн.}}$ – равновесная концентрация соли свинца в растворе после сорбции на природном материале, моль/л; V_k – объем модельного раствора, мл ($V_k = 50$ мл); $m_{\text{нав.}}$ – масса навески сорбента, г ($m_{\text{нав.}} = 0,5000$ г).

Погрешность эксперимента не превышала

Основная часть. Нами исследованы лишайники рода Кладония, которые широко распространены на территории Курганской области: кладония лесная (*Cladonia sylvatica*) и кладония рогатая (*Cladonia cornuta*). Показано, что в отношении ионов кадмия лишайники сорбци-

онноактивны. Изучено влияние времени контакта модельных растворов соли кадмия с концентрацией $8 \cdot 10^{-3}$ моль/л и лишайникового сырья на величину сорбции (статический режим). Так, для кладонии лесной (*Cladonia sylvatica*) в течение первых 15 минут скорость сорбции ионов тяжелого металла на материале максимальна и составляет 0,0035 ммоль/г·мин, в следующие 15 минут средняя скорость сорбции уменьшается в 3 раза и составляет 0,0011 ммоль/г·мин, через 45 минут сорбция достигает максимального значения и в системе устанавливается равновесие (рис. 1). Аналогичные результаты получены и для сорбционного биоматериала – кладонии рогатой (*Cladonia cornuta*).

Изучено влияние концентрации соли кадмия на сорбцию этого иона лишайниками. Получены изотермы сорбции (рис. 2).

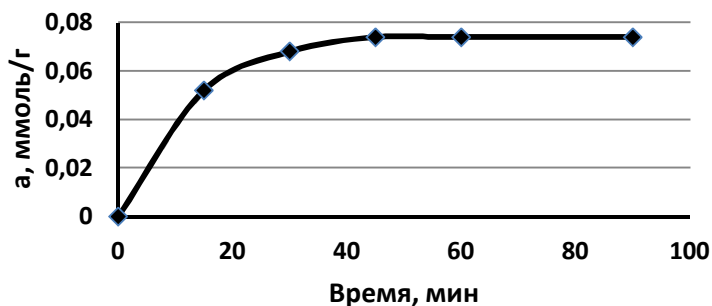


Рис. 1 Влияние времени контакта модельного раствора соли кадмия ($C_0 = 8 \cdot 10^{-3}$ моль/л) и лишайника кладонии лесная (*Cladonia sylvatica*) на сорбцию ионов кадмия (II)

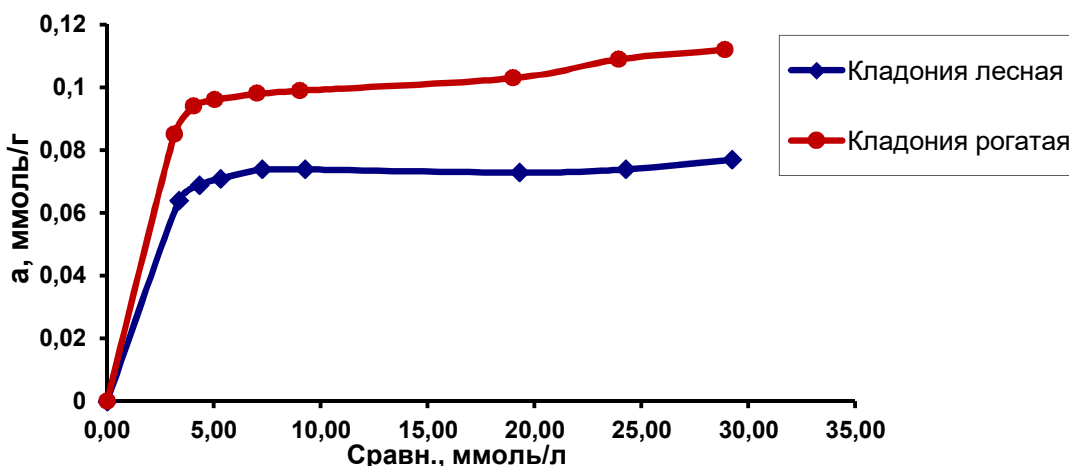


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов кадмия (II) на образцах нативных сорбентов – кладония лесная (*Cladonia sylvatica*) и кладония рогатая (*Cladonia cornuta*)

Сорбция ионов кадмия на лишайнике вида кладония рогатая выше, чем на лишайнике вида кладония лесная при максимальной изученной концентрации в 1,5 раза.

Важным этапом в исследованиях явилась активация образцов лишайников. Известно, что

механохимическая активация лишайников приводит к деструкции органических молекул, появлению новых групп молекул, окислению и образованию свободных радикалов. Механические воздействия могут привести к разупорядочиванию, аморфизации, конформационным

превращениям в молекулах. Добавление ряда химических веществ может сопровождаться изменением химического состава компонентов лишайников. Так, Аньшакова с сотрудниками [1] установили, что механохимическая активация, в том числе твердым гидрокарбонатом натрия в количестве 0,5% (по массе) приводит к увеличению спектра биологически активных веществ в биологически доступных (водорастворимых) формах, повышает сорбционную способность материала в отношении ионов кобальта (II) и метиленовой сини. Как известно, в состав лишайников входят разнообразные органические соединения с карбоксильными груп-

пами [2]. Водород карбоксильной группы при активации может замещаться на ионы натрия, которые, в свою очередь, легко замещаются ионами кадмия из раствора и других объектов окружающей среды.

Нами проводилась механическая и химическая активация твердым гидрокарбонатом натрия двух видов лишайника. Гидрокарбонат добавлялся в количестве 1% (по массе) от навески измельченного сырья. Полученные данные свидетельствуют о повышении сорбционной активности природного материала в отношении ионов кадмия почти в 2 раза по сравнению с нативным материалом (табл.1).

Таблица 1

Сравнение сорбционной активности нативных и механохимически активированных образцов лишайника ($C(Cd(NO_3)_2)=8$ ммоль/л)

Степень сорбции ионов кадмия, $\omega\%$			
Кладония лесная (<i>Cladonia sylvatica</i>) нативная	Кладония лесная (<i>Cladonia sylvatica</i>) активированная	Кладония рогатая (<i>Cladonia cornuta</i>) нативная	Кладония рогатая (<i>Cladonia cornuta</i>) активированная
9,25	16,62	12,25	22,88

Адсорбционная активность механохимически активированного лишайника кладония лесная в отношении ионов кадмия составила 0,13 ммоль/г (нативный материал $a=0,074$ ммоль/г), а лишайника кладония рогатая - 0,18 ммоль/г (нативный материал - 0,098 ммоль/г) ($C(Cd(NO_3)_2=$

8 ммоль/л). Исследование сорбции ионов свинца (II) этим же биоматериалом механо- и химически активированным и нативным показывают, что сорбция ионов кадмия (II) и свинца (II) существенно отличаются на активированных образцах лишайников (табл.2).

Таблица 2

Сорбция ионов свинца(II) и кадмия (II) на нативных и механохимически активированных образцах лишайника Кладония лесная (*Cladonia sylvatica*) и Кладония рогатая (*Cladonia cornuta*)

Маркер-сорбтив	Сорбционный материал	Сорбционная активность, a , ммоль/г
Pb^{2+} ($C(Cd(NO_3)_2)=8$ ммоль/л)	Кладония лесная (<i>Cladonia sylvatica</i>) нативная	0,070
	Кладония лесная (<i>Cladonia sylvatica</i>) активированная	0,210
	Кладония рогатая (<i>Cladonia cornuta</i>) нативная	0,094
	Кладония рогатая (<i>Cladonia cornuta</i>) активированная	0,270
Cd^{2+} ($C(Pb(NO_3)_2)=8$ ммоль/л)	Кладония лесная (<i>Cladonia sylvatica</i>) нативная	0,074
	Кладония лесная (<i>Cladonia sylvatica</i>) активированная	0,13
	Кладония рогатая (<i>Cladonia cornuta</i>) нативная	0,098
	Кладония рогатая (<i>Cladonia cornuta</i>) активированная	0,180

Видимо, способность ионов натрия обмениваться на ионы свинца (II) в сложном комплексе биоматериала выше, чем у ионов кадмия (II).

По данным Аньшаковой с сотрудниками [3] для растворов $CoCl_2$ с концентрацией 0,2–1 М адсорбционная емкость биоматериала «Ягель-сорбент» составила 0,185 ммоль/г, а сорбцион-

ная активность порошка ягеля грубого помола – 0,060 ммоль/л. В нашем случае эта величина для ионов кадмия на нативном образце лишайника кладония рогатая, произрастающего в Зауралье, достигает 0,112 ммоль/г, для ионов свинца – 0,108 ммоль/г. На сорбционную активность биоматериала влияют место произрастания, вид лишайника, природа маркера-сорбтива, количе-

ство добавленного активатора – NaHCO_3 . Способы активации биоматериала различны. Для мягкого воздействия на токсины возможно длительное использование энтеросорбентов на основе нативного лишайникового сырья. При решении экологических проблем, связанных с очисткой природных объектов от ионов кадмия, в том числе продуктов питания, возможна не только механохимическая активация биоматериала с использованием различных количеств питьевой соды.

Выводы. Общеизвестно, что внешние факторы обуславливают морфологические вариации лишайников, особенно кустистых, к которым относят кладонию лесную (*Cladonia sylvatica*) и кладонию рогатую (*Cladonia cornuta*), что проявляется в форме роста, степени беловатого налета оксалата кальция, числе водорослевых клеток на единицу сухой массы слоевища, толщине стенок гиф и в других признаках. Такие вариации приводят к различиям в сорбционной активности. Поэтому исследование кустистых лишайников флоры Зауралья как сорбентов актуально. Показана высокая сорбционная актив-

ность лишайников в отношении ионов кадмия(II). Проведен сравнительный анализ сорбции ионов кадмия (II) и свинца (II) на двух видах лишайников рода Кладония. Показано, что механохимическая активация повышает сорбционную активность биоматериала.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Аньшакова В.В., Кершенгольц Б.М. Роль биотехнологий в развитии российского Севера // Фундаментальные исследования. 2011. №12. С. 782–784.
2. Воробьев Д. В. Состав ионообменных групп в клеточных стенках микобионта и фотобионта в составе трехкомпонентного лишайника *Peltigera aphthosa* (L.) Willd / Д.В.Воробьева, Н.Р.Мейчик // Иммунопатология, аллергология, инфектология. 2009. №1. С.18–19.
3. Аньшакова В.В. Биотехнологическая механохимическая переработка лишайников рода CLADONIA. М.: Изд.Академия Естествознания, 2013. 116с.

Mostalygina L.V., Kostin A.V., Koksharova Y.V., Vikulin D.I.

SORPTION OF CADMIUM IONS BUSHY THALLI LICHEN FLORA ZAURALYE (CLADONIA SYLVATICA, C.CORNUTA)

Contamination of the different objects of the environment of heavy ions, among which most dangerous are cadmium ions, continues to grow. We have studied as sorption media are two types of lichen genus cladonia: cladonia Forest (Cladonia sylvatica) and cladonia horned (Cladonia cornuta), very widespread in the Urals. Sorption equilibrium is established in the "lichen - model solution of cadmium salt" after 45 minutes. It is shown that cladonia horned exhibits a high sorption activity with respect to cadmium ions. For the first time carried out mechanochemical activation patterns of lichen. It is possible to increase the sorption activity of natural materials 3 times

Key words: lichen, cadmium, adsorption, mechanical and chemical activation.

Мостальгина Лидия Витальевна, кандидат химических наук, заведующий кафедрой физической и прикладной химии.

Курганский государственный университет.

Адрес: Россия, 640669, Курган, ул. Гоголя, 25

E-mail: mlida59@rambler.ru

Костин Александр Вадимович, старший преподаватель кафедры физической и прикладной химии.

Курганский государственный университет

Адрес: Россия, 640669, Курган, ул. Гоголя, 25

E-mail: analyt@kgsu.ru

Кокшарова Юлия Вадимовна, студент факультета естественных наук.

Курганский государственный университет.

Адрес: Россия, 640669, Курган, ул. Гоголя, 25.

E-mail: analyt@kgsu.ru

Викулин Дмитрий Игоревич, студент факультета естественных наук.

Курганский государственный университет.

Адрес: Россия, 640669, Курган, ул. Гоголя, 25.

E-mail: analyt@kgsu.ru

**Шошин Е.А., канд. техн. наук, доц.,
Поляков А.В., канд. техн. наук, доц.,**