

Мосталыгина Л.В., Елизарова С.Н.
Курганский государственный университет

ИОНОМЕТРИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА(II) ТАЛЛОМАМИ КУСТИСТЫХ ЛИШАЙНИКОВ ЗАУРАЛЬЯ

Разработка сорбционных материалов для использования в качестве детоксикантов – активно развивающееся направление в биологии, химии и медицине. Энтеросорбенты должны быть безвредными, нетоксичными, несовместимыми с биосубстратами живого организма, а также обладать высокой сорбционной емкостью.

Таким условиям вполне могут отвечать сорбенты на основе местного растительного сырья, в частности лишайникового. Среди разнообразных видов лишайников особый интерес представляет изучение такого семейства, как Кладониевые (*Cladoniaceae*), как одного из наиболее сложных в химическом отношении представителей лишайников, признанного надёжным биоиндикатором.

Большинство Кладониевых лишайников имеют мультирегиональное расположение, но специфические для каждого региона экологические факторы в конечном итоге накладывают отпечаток на химизм растения и его сорбционные свойства.

Нами впервые изучены в качестве сорбентов образцы лишайникового сырья Зауралья: Кладония лесная (*Cladonia sylvatica*) и Кладония рогатая (*Cladonia cornuta*). Лишайники были собраны в районах Курганской области, максимально удаленных от зон техногенного загрязнения.

Механическая активация лишайников осуществлялась на электрической лабораторной мельнице, а механохимическая – твердым гидрокарбонатом натрия (1% по массе).

Исследована сорбционная активность лишайников по отношению к ионам одного из самых опасных тяжелых металлов – ионам свинца (II). Изучено влияние времени контакта модельного раствора соли свинца (II) с нативными и активированными образцами лишайников на величину сорбции.

Получены изотермы сорбции ионов свинца (II) на исследуемых сорбентах. Изотермы проанализированы на соответствие известным теоретическим моделям (Лэнгмюра и Фрейндлиха).

Для количественного определения содержания ионов Pb^{2+} был выбран ионометрический метод. Используемые электроды: электрод сравнения (хлорсеребряный) и электрод селективный по отношению к катиону свинца марки (ХС Pb ст. 001)

По полученным данным определяли остаточную концентрацию и рассчитывали сорбцию и процент связывания ионов по соответствующим формулам.

Извлечение ионов металлов проводили в статических условиях (со встряхиванием и без встряхивания) из модельных растворов солей с концентрацией $1 \cdot 10^{-1}$ - $5 \cdot 10^{-5}$ моль/л. Время контакта сорбента с солью металла составляло от 5 до 60 минут при встряхивании) или 24 часа без встряхивания.

Время достижения сорбционного равновесия, которое устанавливали по кинетической кривой сорбции в системе водный раствор нитрата свинца - образец лишайника, на нативных образцах лишайников составляло 20 минут, на механически активированных образцах – 10 минут, на механохимически активированных – 10 минут.

Таким образом, скорость сорбции и время установления равновесия зависят от способа активации сырья.

Механохимическая активация лишайников, возможно, приводит к появлению новых групп молекул, их распаду, оксидированию и гидролизу, образованию свободных радикалов. Добавление химических веществ (гидрокарбоната натрия) может сопровождаться изменением химического состава лишайников. Такие изменения могут повлиять на скорость сорбции, обмен ионами.

Сравнение кинетических кривых позволило определить максимальную сорбцию при установлении равновесия в изучаемых системах. Активация образцов лишайника Кладония рогатая привела к некоторому увеличению сорбционной активности материала. Сорбция увеличилась с 0,46 ммоль/г (нативный образец без встряхивания) до 0,5 ммоль/г (механохимический образец). Для лишайника Кладония лесная изменения были незначительными.

Для определения предельной сорбционной емкости сорбентов были получены изотермы сорбции ионов Pb(II) из водных растворов Pb(NO₃)₂ лишайниками. Анализ изотерм показывает, что сорбционная активность образцов Кладонии лесной и Кладонии рогатой в отношении ионов свинца незначительно отличается.

Полученные данные проверялись на соответствие изотермам адсорбции Френдлиха и Лэнгмюра.

Используя нелинейную регрессию, приведённую к линейному виду, соответствующую изотерму адсорбции выбрали для каждого вида лишайника по статистическому критерию R² (величина достоверности аппроксимации). Как видно из таблицы 1, для количественного описания адсорбционных форм лишайников наиболее подходящей является изотерма Лэнгмюра.

**Таблица 1 – Величина достоверности
аппроксимации изотерм адсорбции**

Тип изотермы адсорбции	R^2 (величина достоверности аппроксимации)
Кладония лесная	
Изотерма Фрейндлиха	0,6604
Изотерма Лэнгмюра	0,9985
Кладония рогатая	
Изотерма Фрейндлиха	0,8691
Изотерма Лэнгмюра	0,9998

Можно предположить, исходя из литературных данных, что одной из составляющих механизма сорбции на лишайниках может быть ионный обмен.

Нами проведена соответствующая математическая обработка данных и показано, что зависимость $-\ln(1-F)$ от времени, где F – степень достижения равновесия, ($C(\text{Pb}(\text{NO}_3)_2) = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л) для Кладонии рогатой и Кладонии лесной приближена к линейной, что может свидетельствовать о большом вкладе в механизм сорбции ионного обмена.

Выводы:

1. У нативных образцов Кладонии лесной (*Cladonia sylvatica*) сорбционная активность по отношению к ионам свинца выше, чем у Кладонии рогатой (*Cladonia cornuta*).

2. У активированных (гидрокарбонатом натрия) образцов лишайников сорбционные свойства выше, чем у нативных.

3. Сравнение испытуемых лишайников между собой показывает, что в условиях эксперимента оба вида являются эффективными сорбентами ионов свинца.

Лишайники рода Кладония (*Cladonia sylvatica*, *Cladonia cornuta*) является эффективным природными сорбентами по отношению к ионам свинца. Основное преимущество использования лишайников заключается в том, что они являются доступным и дешевым природным материалом, который не вносит дополнительных загрязнений в окружающую среду. При использовании лишайников в качестве сорбента не требуется больших экономических затрат на их подготовку. Эти преимущества позволяют использовать лишайники в качестве сорбента ионов свинца для очистки природных объектов – воды, воздуха и почвы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аньшакова В.В. Механохимические технологии получения биологически активных веществ из лишайников // Известия Самарского НЦ РАН. - 2011. - Т. 13 (39). - № 1. - С. 236–240.
2. Аньшакова В.В. Получение сорбционного биоматериала из слоевищ лишайников // Сибирский медицинский журнал (Иркутск). - 2012. – № 1. – С. 29–32.
3. Воробьев Д.В. Ионнообменные свойства клеточных стенок, изолированных из таллома лишайника *Peltigera aphthosa* (L.) Willd // Микробиология. 2009. Т. 78. №5. С.702–708.