

О. П. Собежук, ст. преподаватель; В. Е. Капуцкий, вед. науч. сотрудник БГУ

СОРБЦИЯ МЕТАЛЛОВ МХОМ И ЕЕ ЭКОЛОГО-БИОЛОГИЧЕСКАЯ РОЛЬ В ПРИРОДЕ

The literature and our own research data of the primitive plants, concerning metals and their role in the natural ecological system have been united; besides the experience of using in medicine.

Давно замечено, что растения способны аккумулировать тяжелые металлы, находящиеся в окружающей среде [1, 2, 3]. В условиях тотального химического загрязнения природы и техногенной трансформации экосистем отмечается повышенный интерес к низшим растениям (водоросли, лишайники, грибы, мхи), которые наиболее чувствительны к изменению концентрации вредных веществ в почве, воде и воздухе, а поэтому могут быть использованы для биоиндикации. Изучение патологических изменений этих растений, а также определение в них содержания тяжелых металлов позволяет следить за параметрами экосистем и за уровнем загрязнения окружающей среды [1–4].

В биомониторинге загрязнения окружающей среды наиболее часто используются мхи, так как они являются наиболее лабильным компонентом, чутко реагирующим на загрязнение окружающей среды. На протяжении веков сфагны находят применение в быту как биологически активные, сорбционно-активные, теплоизоляционные материалы, а также в народной медицине для лечения ран, фурункулов, заболеваний кишечника, средств женской гигиены [5–7]. Применение сфагновых мхов в медицине базируется на их высокой сорбционной активности, наличии противомикробных и противогрибковых, ранозаживляющих свойств.

Целью исследования является обобщение литературных данных о роли, значении и месте низших растений в природных экосистемах, а также получение экспериментальных данных по сорбции одно-, двух- и трехвалентных металлов мхами и их производными.

Мох очень сложен по своему химическому составу. Некоторые вещества встроены в структуру растения очень прочными физическими связями и поэтому выделить их без частичной деградации практически невозможно. Преобладающими компонентами клеточных стенок мха являются полисахариды и их производные [8]. Прежде всего, это целлюлоза, макромолекулы которой расположены высокоупорядоченно параллельно друг к другу и образуют жесткий кристаллический каркас. Рентгеноструктурный анализ образцов мха и мохового торфа проводили в НИИ Физико-химических проблем при БГУ в лаборатории рентгеноструктурного анализа на дифрактометре ДРОН-2 ($Cu_{K\alpha}$ -излучение, Ni-фильтр). Полученные рентгенограммы свидетельствуют о наличии в составе исследованных образ-

цов кристаллических образований нескольких модификаций целлюлозы (целлюлоза I – размытые дифракционные максимумы при углах $2\theta^\circ$ 23, 17 и 15, целлюлоза II – размытые дифракционные максимумы при $2\theta^\circ$ 22, 20 и 12,5), которые и придают механическую прочность и армирующую способность.

Электронно-микроскопическое исследование мохового (верхового) торфа, проведенное в лаборатории электронной микроскопии Института физиологии НАН Беларуси (сканирующий микроскоп JEM-100C), показало на его неоднородную структуру и наличие различных по форме и размерам фрагментов, участков; в процессе кондиционирования и стандартизации наблюдаются заметные изменения морфологической структуры и фрагментов надмолекулярных образований, входящих в моховой торф. Целлюлозные цепи инкрустированы другими полисахаридами, которые не имеют кристаллической структуры, часто разветвлены и разнообразны по химическому составу. Это, прежде всего, гемицеллюлозы, представляющие собой легко гидролизующиеся полиуглеводы на основе гексоз и пентоз и пектины, придающие им сорбционную активность по отношению к положительно заряженным ионам и частицам. Пектиновые полисахариды – это сополимеры урсонных кислот и других моносахаридов. Полиурсонные кислоты представлены преимущественно поли- α -D-галактуроновой или пектовой кислотой, у которой карбоксильные группы могут быть частично этерифицированы метиловым спиртом. Неорганическая часть мхов представлена металлами (Na, K, Mg, Ca, Fe и др.), неметаллами (Si, S, P и др.). В состав органической части кроме выше упомянутых полисахаридов входят липоиды, пигменты, а также фенольное соединение сфагнол, обладающее противомикробным действием.

В связи с тем, что состав природных растительных материалов – не только низших, но и высших – в качественном отношении принципиально не отличается, а их химическая сорбционная способность обусловлена в основном содержащимися в их структуре полиуронидами, т. е. пектиновыми веществами, нами предложены новые оригинальные методы их стандартизации как новых классов природных сорбентов-ионообменников. Эти методы заключаются в очистке на первой стадии от неполярных неорганических компонентов с помощью органических растворителей, затем

обработке разбавленными кислотами и комплексообразующими агентами для удаления гаммы содержащихся в них металлов и, на заключительном этапе, при помощи циклов кондиционирования приведение их к стабильным характеристикам.

В конце XIX столетия сфагновые мхи начали использовать как перевязочный материал для лечения ран [5, 6, 9, 10]. В больших количествах сфагновый мох заготавливали в дореволюционной России и использовали как хороший перевязочный материал для лечения ран во время I мировой войны. Во время II мировой войны также использовался для этих целей мох, в особенности в партизанских отрядах. Как было показано [10], он обладает прекрасной поглотительной способностью по отношению к крови, гною, а входящий в его состав сфагнол обуславливает противомикробное действие. Однако в мирное время в клиниках сфагнум практически не находил и не находит применения, т. к. приятные на вид, ошупь белоснежная марля и вата более удобны в использовании, хотя по изученным нами коллоидно-химическим свойствам мох, моховой торф имеют преимущества. Это подтверждается проведенными опытами по применению активированных при помощи аминокислотных антисептиков препаратов мха при лечении гнойно-инфицированных ран.

Изучена избирательность ионообменной сорбции катионов щелочных, щелочно-земельных, переходных, тяжелых, трехвалентных металлов, а также NH_4 , Ag, Tl на мхах *Sphagnum magellanicum*, *S. cuspidatum*, *S. rubellum* и моховом торфе «Магелланикум» в сравнении с монокарбоксилцеллюлозой (полиангидрогликуроновая кислота), карбоксиметилцеллюлозой, монокарбоксилкрахмалом и альгиновой кислотой.

Навески воздушно-сухих образцов мхов и мохового торфа массой 0,1–1,0 г заливали водными растворами солей одно-, двух- и трехвалентных металлов и после установления равновесия (в течение одних суток при $20 \pm 0,5^\circ\text{C}$) измеряли концентрацию выделившейся в результате ионного обмена кислоты во внешнем растворе с помощью иономера ЭВ-74 со стеклянным и хлорсеребряным электродами. Равновесная концентрация двух- и трехвалентных катионов металлов определялась титрованием трилометрическим методом, а также с помощью некоторых других аналитических методов [11, 12].

Полученные данные для однозарядных катионов металлов приведены на рис. 1 в виде зависимостей $-\lg C$ кислоты от $\lg C$ соли в равновесном растворе, а для двухзарядных (рис. 2) – в виде изотерм сорбции в координатах зависимостей поглощения металла (мг-экв./г) от $\lg C$.

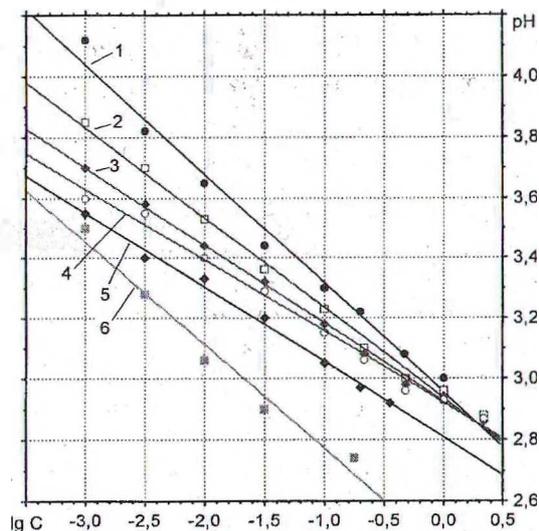


Рис. 1. Зависимость pH равновесного раствора от $\lg C$ соли для мохового (верхового) торфа «Магелланикум»: 1 – LiNO_3 ; 2 – NaNO_3 ; 3 – KNO_3 ; 4 – CsNO_3 ; 5 – TlNO_3 ; 6 – AgNO_3

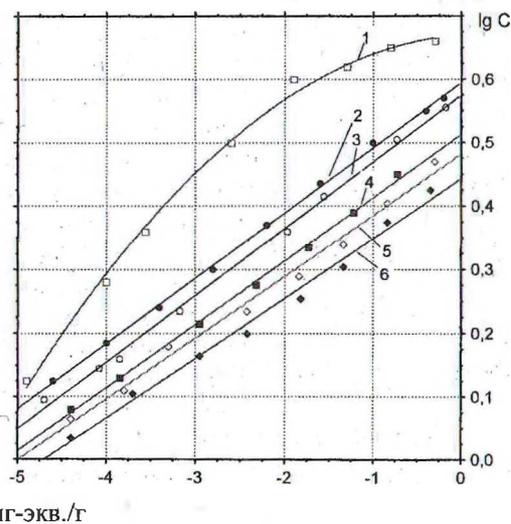


Рис. 2. Зависимость величины поглощения катионов металлов П от $\lg C$ соли в равновесии для мохового торфа «Магелланикум»: 1 – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 2 – $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$; 3 – $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$; 4 – $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$; 5 – $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$; 6 – $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$

Как видно из приведенных рисунков, нормальные ряды избирательности сорбции ($\text{Cs} > \text{K} > \text{Na} > \text{Li}$; $\text{Ba} > \text{Sr} > \text{Ca} > \text{Mg}$) характерны в кислых средах для изученных сорбентов. В щелочных средах, в зависимости от химического состава и надмолекулярной структуры и обусловленных ими коллоидно-химических свойств, часто наблюдается обращение рядов избирательности сорбции, что обусловлено изменением характера связывания катиона ионными карбоксильными группами. Для двухвалентных переходных и тяжелых, а

также трехвалентных металлов характерны в основном следующие ряды избирательности: $Pb > Hg \geq Cd$; $Cu > Co \geq Ni \geq Mn \geq Zn$; $Fe > Cr \geq Al$. Ионы серебра и таллия обладают значительно большей избирательностью сорбции, что характерно и для ионов тяжелых металлов (Pb , Hg , Cd), это обусловлено возникновением при связывании этих металлов карбоксильными группами изучаемых сорбционно-активных материалов, кроме простой ионной связи дополнительного комплексобразования с карбоксилатными и, вероятно, гидроксильными группами полиуглеводородных сорбентов.

Механизм связывания перечисленных металлов сорбционно-активными материалами исследован нами при помощи инфракрасной спектроскопии. Полоса поглощения карбоксильных групп при $1700-1750\text{ см}^{-1}$, характерная для Н-формы карбоксилсодержащих ионообменников, при солеобразовании уменьшается, и одновременно появляются новые полосы поглощения в интервале $1400-1420$ и $1590-1640\text{ см}^{-1}$, обязанные соответственно симметричному и асимметричному валентному колебанию карбоксилатной группы. Свидетельством дополнительного комплексобразования иона металла с карбоксильной группой является смещение полосы поглощения валентного асимметрического колебания в низкочастотную область, т. е. в сторону численного уменьшения этих значений.

В работе рассмотрены химическая структура мха, его свойства, использование для биоиндикации загрязнения окружающей среды, в различных областях медицины, а также изучена эффективность применения его активированной антисептиком формы при лечении гнойно-инфицированных ран.

Литература

1. Лихеноиндикация состояния окружающей среды // Материалы всес. конф. 3–5 октября 1978. – Таллин. – 185 с.
2. Нифонтова М. Г. Лишайники и мхи – индикаторы радиоактивного загрязнения // Проблемы ботаники на рубеже XX–XXI вв.: Тез. докл., представл. 2 (10) Съезду Рус. ботан. о-ва. – СПб.; 1998. – Т. 2. – С. 74.
3. Grogic P., Nadezhdin H. Bioaccumulation of heavy metals in moss // Dev. Ecol. Perspect, 21 Cent., 15th Int. Congr. Ecol. – Yocohama, Aug. 23–30, 1990. – P. 428.
4. Sergio C., Seneca A. Biological responses of *Sphagnum auriculatum* to water pollution by heavy metals // Cryptogamie Bryol. – 1992. – 13, № 2. – P. 155–163.
5. Сборник статей о применении торфяного мха в медицине и санитарии. – Петроград, 1917. – 51 с.
6. Бабешина Л. Г. Перспективы применения сфагновых мхов в медицине // Автореферат на соиск. уч. степ. канд. хим. наук. – Томск. – 1997. – 16 с.
7. Пат. МПК А61F 13/20. – Россия. Гигиенический тампон // Пегов Л. А., Костючек Д. Ф., Пегова В. И. – № 93029697; Заявл. 15.06.1993; Оpubл. 10.11.1996.
8. Гудвин Т., Мерсер Э. Введение в биохимию растений: В 2 т.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1986. – Т. 1. – 393 с.
9. Рейвн П., Эверт Р., Айкхорн С. Современная ботаника: В 2 т.: Пер. с англ. – М.: Мир, 1990. – Т. 1. – 348 с.
10. Стельмашенок И. М. Сфагн как перевязочный материал. – Минск, 1944. – 16 с.
11. Пршибил Р. Комплексометрия. – М.: Мир, 1958. – 360 с.
12. Лурье Э. Л. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989. – 380 с.