

## СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ОБРАЗЦОВ ГУМИНОВЫХ КИСЛОТ ВЕРХОВОГО ТОРФА АРХАНГЕЛЬСКОЙ ОБЛАСТИ И НЕКОТОРЫХ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ $Zn^{2+}$ И $Pb^{2+}$

Т.А. Корельская, Е.А. Журавлева, Е.А. Айвазова,  
Н.А. Онохина

Северный государственный медицинский университет, г. Архангельск

В работе приведен сравнительный анализ сорбционных свойств гуминовых кислот, выделенных из верхового торфа Архангельской области и некоторых энтеросорбентов (активированный уголь, полисорб и фильтрум-СТИ) по отношению к ионам  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$ . Структурно-функциональные особенности гуминовых кислот определяют их высокую связывающую активность и прочность связывания  $Pb^{2+}$ , а также достаточно высокую селективность к  $Zn^{2+}$ . На основании полученных результатов, делается вывод о перспективности разработки и применения препаратов на основе гуминовых кислот в качестве энтеросорбентов.

**Ключевые слова** гуминовые кислоты, энтеросорбенты, сорбтив, токсиканты, модель Лэнгмюра, модель Фрейндлиха

Производственная и хозяйственная деятельность человека оказывают негативное влияние на состояние водного и воздушного бассейнов. В мегаполисах содержание токсичных веществ в воздухе, воде и во многих пищевых продуктах выходит за пределы допустимого. В этих условиях все более востребованными являются препараты, обладающие сорбционно-детоксикационными свойствами — энтеросорбенты. Энтеросорбенты используются для связывания токсических соединений, метаболитов и других веществ в пищеварительном тракте. Актуально направление, связанное с разработкой сорбентов на основе природного сырья, которые не нарушали бы процессы всасывания полезных веществ в желудочно-кишечном тракте.

В электротехнической промышленности, цветной металлургии и машиностроении где используется свинец, наблюдается его ингаляционное влияние на организм работающих в виде пыли, аэрозоля и паров. Возможно также поступление свинца через пищеварительный тракт (с пищей, водой). При длительном контакте с металлическим свинцом и его неорганическими соединениями развивается хроническая

свинцовая интоксикация (сатурнизм). При этом поражаются нервная и кроветворная системы, пищеварительный тракт и почки, а также отмечается раннее развитие атеросклероза сосудов. ПДК свинца и его неорганических соединений в воздухе рабочей зоны: максимальная разовая - 0,01 мг / м<sup>3</sup>, средняя ПДК на смену - 0,005 мг / м<sup>3</sup> [1, 4]. Агентством по изучению рака (IARC) свинец и его производные классифицируются как вещества группы 2Б (потенциальные канцерогены для человека) [2]. Цинк в отличие от свинца является одним из жизненно важных микроэлементов. Суточная потребность человека в цинке составляет 12-16 мг для взрослых и 4-6 мг для детей. Однако избыточные количества цинка тоже могут быть опасны. В основном это касается людей, чья деятельность связана с обслуживанием плавильных печей, рабочих на верфях, переработчиков металлического утильсирья, специалистов по гальванизации.

В связи с этим в настоящее время развивается направление, связанное с разработкой сорбентов на основе природного сырья, например, на основе гуминовых кислот. Проведено немало исследований, касающихся изучения сорбционной способности гуминовых кислот по отношению к различным ионам тяжелых металлов, в том числе ионам свинца и цинка [3, 6], которые показывают, что их адсорбция на твердых препаратах гуминовых веществ не зависит от их происхождения и хорошо описывается, как уравнением Ленгмюра, так и уравнением Фрейндлиха с высокими значениями коэффициентов корреляции. Однако, в научной литературе мало внимания уделяется сравнительной характеристике сорбционных показателей гуминовых веществ и других сорбентов.

### Экспериментальная часть

В ходе исследования были изучены сорбционные свойства гуминовых кислот (ГК) по отношению к Zn<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup>. Проведено сравнение сорбционных свойств имеющихся на фармацевтическом рынке энтеросорбентов, таких как активированный уголь (АУ), полисорб, фильтрум-СТИ и гуминовых кислот. Образцы ГК выделяли из образцов верхового торфа, отобранного на территории Архангельской области, с использованием общепринятой методики [5]. Для определения сорбционной способности брали навески ГК, АУ, полисорба и фильтрум – СТИ в 0,100±0,001 г, помещали в конические колбы с притертymi пробками и добавляли в каждую по 40 мл стандартных растворов Pb<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> с исходными концентрациями ионов в диапазоне от 2 до 400 мкг/мл, встряхивали с малой интенсивностью в течение 40 мин. После этого содержимое колб отфильтровывали. Определение равновесной концентрации Pb<sup>2+</sup> и Zn<sup>2+</sup> в растворах проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001» ионоселективными электродами ЭЛИС – 131 Pb и XC-Zn-001, соответственно.

## Результаты и их обсуждение

В ходе исследования была проведена оценка адсорбционной активности различных энтеросорбентов и ГК при значениях  $\text{pH}=5-6$  в отношении  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  и рассчитана степень извлечения ионов из растворов соответствующих солей.

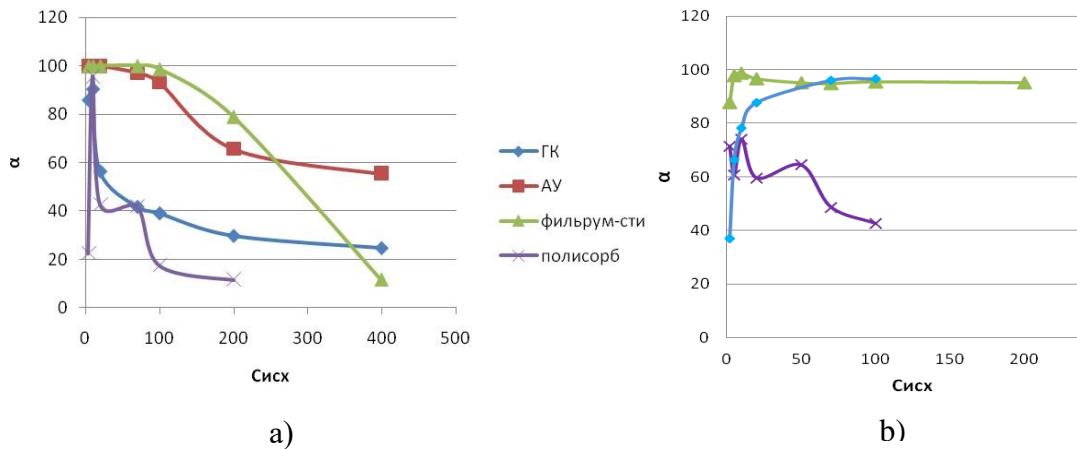


Рис. 1. Зависимость степени извлечения различными сорбентами от исходной концентрации а)  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ; б)  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\mu\text{g}/\text{ml}$

При увеличении вносимой концентрации ионов  $\text{Pb}^{2+}$  степень их извлечения всеми исследуемыми сорбентами снижается. Наиболее резкое падение степени извлечения с увеличением исходной концентрации вносимого сорбтива отмечается для гуминовых кислот и полисорба. При увеличении вносимой концентрации ионов  $\text{Zn}^{2+}$  уменьшается степень извлечения данных ионов только полисорбом, при этом формы кривых, отражающих степень связывания  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Zn}^{2+}$  данным сорбентом сходны. Изменение степени извлечения  $\text{Zn}^{2+}$  с увеличением концентрации вносимого иона другими сорбентами отличается от общей тенденции (см. рис. 1).

Сорбционные свойства исследуемых препаратов можно оценить на основе анализа изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности от концентрации вносимых ионов при постоянной температуре.

При исследовании сорбционной способности АУ в отношении ионов  $\text{Zn}^{2+}$  было выявлено, что в растворах с исходными концентрациями данного иона в диапазоне 2-800  $\mu\text{g}/\text{ml}$  наблюдается их увеличение после сорбции более чем в 10 раз. На основе этого можно предположить, что с поверхности АУ происходит десорбция  $\text{Zn}^{2+}$ . Таким образом, оценить сорбционные характеристики АУ в отношении  $\text{Zn}^{2+}$  не предоставляется возможным.

Характерная форма сорбционных кривых образцов фильтрум-СТИ и полисорба определяет преимущественно мономолеклярный

характер адсорбции  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  на поверхности данных сорбентов. Форма сорбционных кривых ГК дает основание предполагать, что сорбция ионов  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  на ГК связана с формированием нескольких адсорбционных слоев. Вероятно, для ГК характерна полимолекулярная адсорбция.

Для количественной оценки сорбционной активности выбранных препаратов использовались математические модели Лэнгмюра и Фрейндлиха. Расчет коэффициентов математических моделей сорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха, а также статистическую обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Office for Windows, Excel, 2016.

Модель сорбции Лэнгмюра позволяет описать процессы сорбции веществ на одинарном гомогенном слое сорбента. Согласно данной модели на поверхности сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбтива, а все активные центры обладают равной энергией и энталпийей. Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_\infty} + \frac{1}{\Gamma_\infty \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C},$$
 где  $\Gamma_\infty$  – емкость при насыщении, мг/г;  $\beta$  – степень аффинитета, константа, характеризующая сродство сорбента к сорбтиву.

Линеаризация экспериментальных данных адсорбции ионов  $Pb^{2+}$  исследуемыми препаратами обеспечивается в различных диапазонах равновесных концентраций, которые составляют 9–350 мг/л; 10–70 и 200–400 мг/л; 50–350 мг/л; 2–4 и 20–100 мг/л для ГК, АУ, полисорба и фильтрум-СТИ, соответственно (рис.2). При построении изотерм Лэнгмюра, отражающих процессы сорбции  $Zn^{2+}$  на соответствующих сорбентах (рис. 3), линейная зависимость для ГК отмечается в диапазоне концентраций 2–20 мг/л и 70–100 мг/мл; для полисорба 2–100 мг/мл; для фильтрум-СТИ 20–200 мг/мл.

Вычисленные значения  $\Gamma_\infty$ ,  $\beta$  и коэффициента корреляции  $R^2$  приведены в табл. 1.

Модель сорбции Фрейндлиха используется для описания адсорбции на гетерогенном слое сорбента с неопределенным количеством активных центров связывания. Согласно данной модели, адсорбционные центры обладают различными величинами энергии, поэтому в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией. Уравнение изотермы Фрейндлиха имеет вид  $\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_p$ , где  $K_F$  – коэффициент связывающей емкости, позволяющий оценить прочность связей между сорбентом и сорбтивом;  $n$  – коэффициент интенсивности сорбции, указывающий на скорость протекания процесса сорбции. На рис. 4, 5 и в табл. 2 представлены экспериментальные данные по адсорбции ионов

$Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  на исследуемых образцах сорбентов, соответственно. При обработке экспериментальных данных с помощью уравнения Фрейндлиха выявлены следующие области значений равновесных концентраций ( $Pb^{2+}$ ), в пределах которых выполняются линейные зависимости  $lg\Gamma$  от  $lgC_p$ : для ГК и полисорба – в диапазоне концентраций от 0,2 до 350 мкг/мл, для АУ – от 0,01 до 200 мкг/мл, для Фильтрум – СТИ – от 0,001 до 0,003 мкг/мл и от 0,01 до 450 мкг/мл. Линейные зависимости  $lg\Gamma$  от  $lgC_p$  наблюдаются в диапазонах  $C_p$  ( $Zn^{2+}$ ): для ГК – 2-20 мг/мл и 70-100 мг/мл; для полисорба – 2-100 мг/мл; для Фильтрум-СТИ – 10-200 мг/мл.

Анализ данных таблиц 1 и 2 позволяет сделать вывод, что для характеристики процесса адсорбции ионов различными сорбентами нельзя использовать обобщенный подход с использованием лишь одной сорбционной модели.

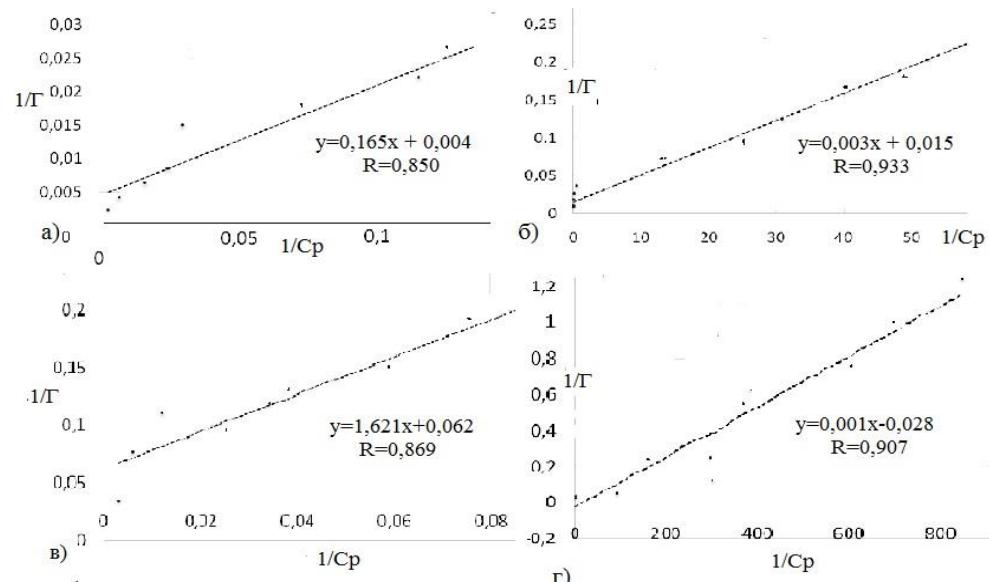


Рис. 2. Изотермы Лэнгмюра адсорбции  $Pb^{2+}$  различными сорбентами:  
а – гуминовыми кислотами; б – АУ; в – полисорбом; г – фильтрум-СТИ

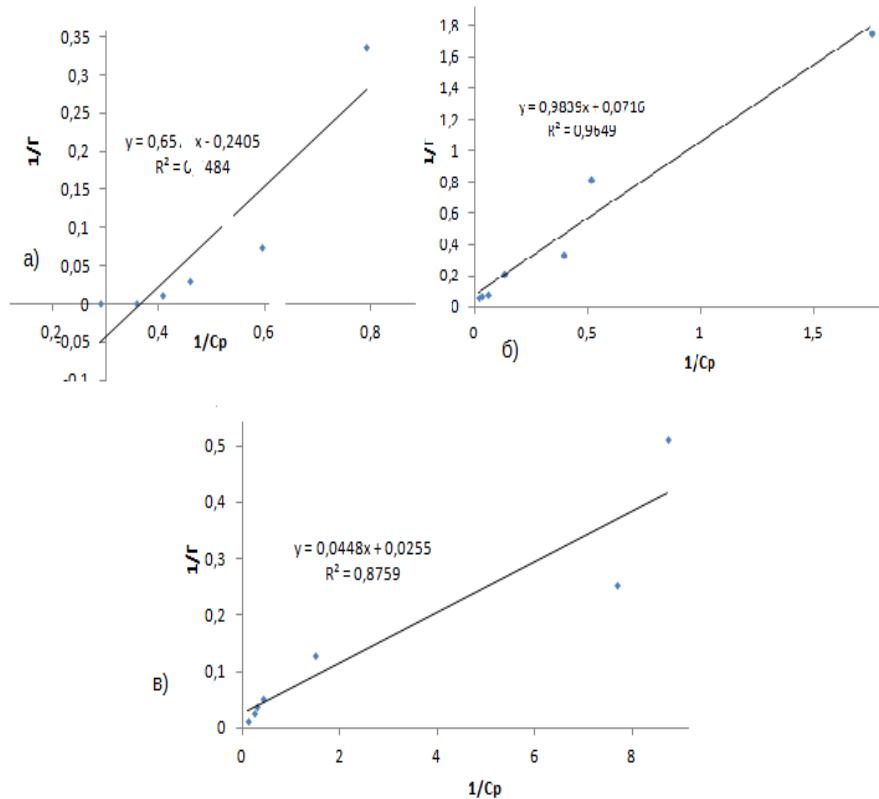


Рис. 3. Изотермы Лэнгмюра адсорбции  $Zn^{2+}$  различными сорбентами:  
а – гуминовыми кислотами; б – полисорбом; в – фильтрум-СТИ

Таблица 1  
Значения констант уравнения Ленгмюра  
для различных сорбентов

Сорбент	$\Gamma_\infty$ , мг/г	$\beta$	$R^2$
$Pb^{2+}$			
ГК	131,0	0,25	0,850
АУ	64,5	4,55	0,933
Полисорб	7,31	1,51	0,869
Фильтрум-СТИ	35,2	20,3	0,907
$Zn^{2+}$			
ГК	4,158	0,37	0,8484
Полисорб	13,966	0,07	0,9649
Фильтрум-СТИ	39,216	0,57	0,9836

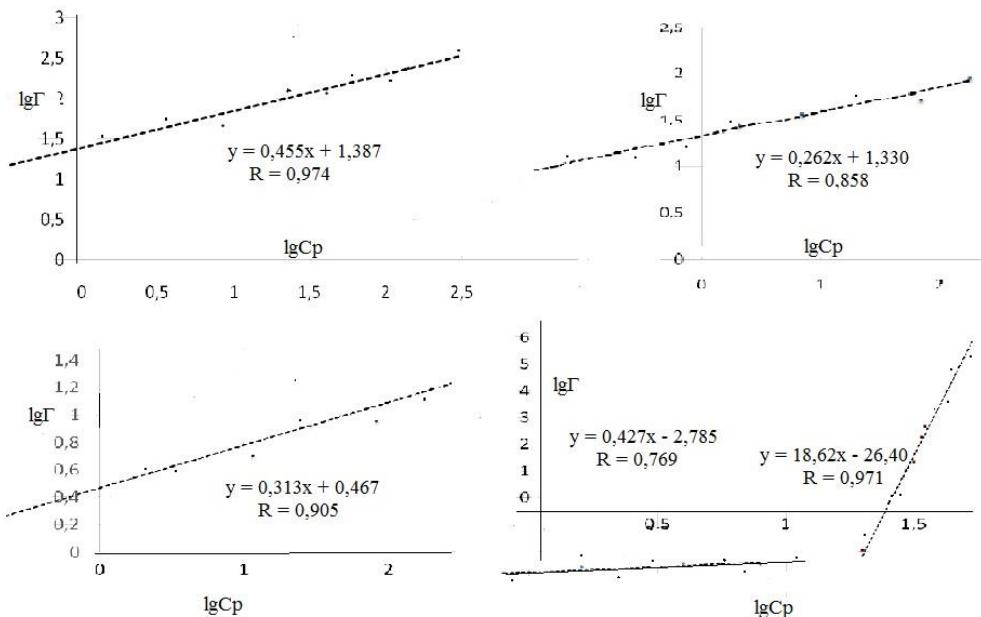


Рис. 4. Изотермы Фрейндлиха адсорбции  $\text{Pb}^{2+}$  различными сорбентами:  
а – гуминовыми кислотами; б – АУ; в – полисорбом; г – фильтрум-СТИ

Таблица 2  
Значения констант уравнения Фрейндлиха  
для различных сорбентов

Сорбент	$K_F$	$n$	$R^2$
$\text{Pb}^{2+}$			
ГК	24,4	2,2	0,974
АУ	21,4	3,8	0,858
Полисорб	4,2	1,2	0,905
Фильтрум-СТИ	среднее 21,0	среднее 1,2	0,760; 0,971
$\text{Zn}^{2+}$			
ГК	0,884	0,2	0,972
Полисорб	1,02	1,3	0,955
Фильтрум-СТИ	11,82	1,4	0,969

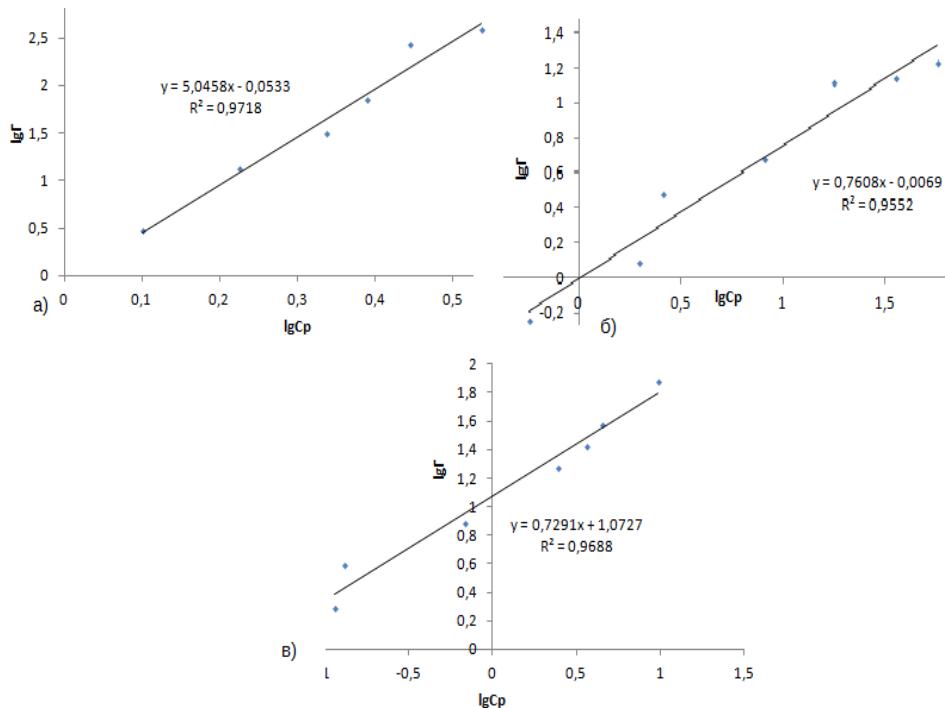


Рис. 5. Изотермы Фрейндлиха адсорбции  $Zn^{2+}$  различными сорбентами:  
а – гуминовыми кислотами; б – полисорбом; в – фильтрум-СТИ

Исходя из значений коэффициентов  $R^2$  можно предположить, что модель Лэнгмюра с наибольшей достоверностью описывает сорбционные процессы  $Pb^{2+}$  на поверхности прежде всего АУ. Для данного препарата характерно проявление преимущественно физической адсорбции, которая обусловлена наличием в его составе сорбционных центров с одинаковой энергией. Напротив, наибольшие значения коэффициентов  $R^2$ , рассчитанные исходя из уравнения Фрейндлиха для ГК и полисорба в отношении  $Pb^{2+}$  и  $Zn^{2+}$  (0,974 и 0,972; 0,905 и 0,955 соответственно), а также для фильтрум-СТИ в области высоких концентраций (0,971 и 0,969, соответственно), дают основание предполагать наибольшую адекватность представления их сорбционных характеристик с использованием математической модели Фрейндлиха. Так, Фильтрум-СТИ – сорбент, состоящий из полимера лигнина, структурными элементами которого являются производные фенилпропана и гидроцеллюлозы. ГК являются гетерофункциональными сорбентами природного происхождения, в составе боковых цепей которых функциональные группы определяют характер взаимодействия ГК с сорбтивом. Присутствие различных функциональных групп и сопряженных фрагментов различного строения определяет способность ГК к проявлению мощного

хелатообразования с участием в данном процессе сорбционных центров разной природы и уровня энергии.

Вероятно, данные структурно-функциональные особенности строения ГК определяют и их высокую свинецсвязывающую активность, на что указывают максимальные значения вычисленных констант сорбционной ёмкости  $\Gamma_\infty$  (131,0) и связывающей ёмкости  $K_F$  (24,4), по сравнению с таковыми для других исследованных образцов. В целом по величине коэффициентов, характеризующих сорбционную ёмкость в отношении  $Pb^{2+}$  данные препараты можно расположить в убывающий ряд: ГК > АУ > Фильтрум-СТИ > Полисорб. Значения сорбционной ёмкости и связывающей ёмкости ГК в отношении  $Zn^{2+}$ , напротив, оказались наименьшими: Фильтрум-СТИ > Полисорб > ГК.

Оценка сродства сорбентов ( $\beta$ ) к  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ , показала, что степень сродства препарата Фильтрум – СТИ к обоим ионам выше по сравнению с таковой для ГК и других сорбентов и изменяется в ряду: Фильтрум – СТИ > АУ > Полисорб > ГК для  $Pb^{2+}$  и Фильтрум – СТИ > ГК > Полисорб для  $Zn^{2+}$ . Можно предположить, что при попадании ионов  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$  в организм человека, Фильтрум – СТИ будет проявлять большую селективность в отношении их связывания. Сравнительно высокую селективность проявляют ГК в отношении связывания ионов  $Zn^{2+}$ . Наибольшая скорость поглощения ( $n$ )  $Pb^{2+}$  выявлена для АУ и ГК, а  $Zn^{2+}$  – для Фильтрум-СТИ и Полисорба.

На основании полученных результатов, указывающих на высокие значения сорбционной ёмкости ГК в отношении ионов свинца, прочности их связывания и интенсивности поглощения  $Pb^{2+}$  данным природным сорбентом, а также высокой степени селективности в отношении связывания ионов  $Zn^{2+}$ , можно говорить о перспективе разработки и применения препаратов на основе ГК в качестве энтеросорбентов наряду с уже представленными на фармацевтическом рынке. Данные рекомендации могут быть использованы для получения специальных энтеросорбентов на основе природного сырья, в том числе торфа.

#### Список литературы

1. Ulf Aasebø, Kjell G Kjær. [Lead poisoning as possible cause of deaths at the Swedish House at Kapp Thordsen, Spitsbergen, winter 1872-3](#) // BMJ. — London: BMJ Group, 2009. — ISSN 0959-8138.
2. ГОСТ Р 57453-2017 Руководство по применению критериев классификации опасности химической продукции по воздействию на организм. Канцерогенность. // М.: Изд-во стандартов, 2018, 12 с.
3. Зеленцов В.И., Дацко Т.Я. Применение адсорбционных моделей для описания равновесия в системе оксигидроксид алюминия – фтор //Электронная обработка материалов, 2012, 48(6), С.65–73.

4. Капцов В.А., Чиркин А.В. Об эффективности средств индивидуальной защиты органов дыхания как средства профилактики заболеваний (обзор) // ФБУЗ "Российский регистр потенциально опасных химических и биологических веществ" Роспотребнадзора Токсикологический вестник, Москва, 2018. № 2 (149). С. 2—6.
5. Когут, Б.М., Кононова М.М., Титова Н.А., Дьяконова К.В., Александрова И.В.. Учение о гумусе // «Гуминовые вещества в биосфере»: тез. докл. III всероссийской конференции. - Санкт-Петербург, 2005. С 13-16.
6. Портнова А.В., Вольхин В.В. Иммобилизация ионов меди (II) гуминовой кислотой, переведенной в малорастворимое состояние // Вестник Нижегородского университета им. Н.И. Лобачевского, Н. Новгород, 2008, №4, С. 71-75.

*Об авторах:*

КОРЕЛЬСКАЯ Татьяна Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и биоорганической химии ФГБОУ ВО Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: [takorelskaya@yandex.ru](mailto:takorelskaya@yandex.ru), ORCID:0000-0003-3883-998X , SPIN-код:8128-5129.

ЖУРАВЛЁВА Екатерина Александровна – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и биоорганической химии ФГБОУ ВО Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: [zhuravleva.ek20@yandex.ru](mailto:zhuravleva.ek20@yandex.ru); ORCID: 0000-0001-7932-0717, SPIN-код: 4130-4819

АЙВАЗОВА Елена Анатольевна – кандидат биологических наук, доцент, заведующий кафедры общей и биоорганической химии ФГБОУ ВО Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: [ayvazowa@yandex.ru](mailto:ayvazowa@yandex.ru), ORCID: 0000-0002-5273-8686, SPIN-код: 5449-3899.

ОНОХИНА Наталья Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и биоорганической химии ФГБОУ ВО Северный государственный медицинский университет (г. Архангельск) Минздрава России, e-mail: Onohina.76@mail.ru, ORCID: 0000-0002-5273-8686, SPIN-код: 5906-1730.

**COMPARATIVE CHARACTERISTICS OF SORPTION ACTIVITY  
OF SAMPLES OF NATIVE HUMIC ACID AND SOME  
ENTEROSORBENTS**

**T.A. Korelskaya, E.A. Zhuravleva, E.A. Aivazova, N.A. Zubova,  
N.A. Onohina**

Northern state medical University, Arkhangelsk

The paper presents a comparative analysis of the sorption properties of humic acids isolated from the top peat of the Arkhangelsk region and some enterosorbents (activated carbon, polysorb, and filtrum) with respect to  $Pb^{2+}$ ions. The structural and functional features of humic acids determine their high lead-binding activity and the binding strength of the lead ion, which is indicated by the maximum values of the calculated constants  $\Gamma^\infty$  and  $K_F$ . It is shown that the degree of affinity of the Filtrum preparation to lead ions is higher than that for humic acids and other sorbents. The highest rate of absorption of lead ions was found for activated carbon and humic acids. Based on the results obtained, it is concluded that the development and use of humic acid-based drugs as enterosorbents used in acute lead poisoning is promising.

**Keywords:** *humic acids, enterosorbents, sorbent, toxicants, Langmuir model, Freundlich model*