

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

Т.А. Корельская, Е.А. Журавлева, Е.А. Айвазова,  
К.А. Цымлякова, А.Н. Македонская

ФГБУН «Северный государственный медицинский университет»,  
г. Архангельск

Изложены результаты экспериментальной работы по исследованию и сравнительной характеристике сорбционной способности гуминовых кислот (ГК) и некоторых энтеросорбентов в отношении ионов свинца и меди. Установлено, что для ГК характерна полимолекулярная адсорбция  $\text{Pb}^{2+}$  и  $\text{Cu}^{2+}$ , ГК имеют высокие значения сорбционной ёмкости и интенсивности связывания тяжелого металла из водных растворов.

**Ключевые слова:** гуминовые кислоты, активированный уголь, полисорб, фильтр-СТИ, адсорбция, ионы свинца, ионы меди.

Загрязнение окружающей среды тяжёлыми металлами оказывает влияние на состояние здоровья людей. Токсичные металлы часто сильно рассеяны в окружающей среде, что происходит в результате ненадлежащего обращения с промышленными сточными водами, неправильной утилизации отходов, сжигания ископаемого топлива, сельскохозяйственной деятельности, выбросов транспорта и производства электроэнергии [2, 7, 15].

В настоящее время стремительное развитие приобретает область фармацевтического производства, связанная с разработкой и производством новых препаратов-энтеросорбентов на основе природного сырья [4, 12]. Одним из наиболее распространенных ресурсов для получения биологически активных веществ является органическая часть торфа [17], включающая в свой состав обширный и реакционноспособный класс гуминовых кислот [5, 10, 14] являющихся уникальными природными энтеросорбентами. Благодаря своей структуре, гуминовые кислоты связываются с ионами металлов и органическими токсикантами в воде и почве и контролируют их влияние на геохимические процессы и на возможность токсического воздействия на организм человека [3, 4, 6], что позволяет рассматривать их как объект для разработки широкого спектра препаратов-сорбентов, применяемых в различных сферах, в том числе в фармацевтической промышленности или в сфере природоохранной деятельности и экологической

безопасности [11, 13, 16]. Соответственно, изучение особенностей ГК представляет собой задачу практической значимости.

Целью данного исследования являлась сравнительная оценка сорбционной способности ГК, выделенных из торфа Архангельской области, с уже имеющимися на фармацевтическом рынке сорбентами в отношении ионов  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  при значении рН 5 – 6.

### Экспериментальная часть

В ходе исследования были изучены сорбционные свойства гуминовых кислот (ГК) по отношению к  $Cu^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . 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 методики, изложенной в [8]. Для определения сорбционной способности брали навески ГК, АУ, полисорба и фильтрум – СТИ в  $0,100 \pm 0,001$  г помещали в конические колбы с притертыми пробками и добавляли в каждую по 40 мл стандартных растворов с исходными концентрациями  $Pb^{2+}$  в диапазоне от 2 до 400 мкг/мл и  $Cu^{2+}$  в диапазоне от 0,2 до 400 мкг/мл, встряхивали с малой интенсивностью в течение 40 мин. После чего содержимое колб отфильтровывали. Определение равновесной концентрации  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001» с ионоселективными электродами ЭЛИС – 131 Рb и ЭЛИС–131Cu, соответственно. Выбор метода был обусловлен простотой и удобством исполнения. Метод не требует дорогостоящего оборудования и реактивов, вместе с тем достаточно точный – отклонение электродной характеристики от линейности в диапазоне измерений  $pPb$  и  $pCu$  не более  $\pm 3$ мВ, а относительная погрешность потенциометрических измерений составляет 2-3% [9].

### Результаты и их обсуждение

В ходе исследования была проведена оценка адсорбционной активности различных энтеросорбентов и ГК при значениях рН=5-6 в отношении  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$ .

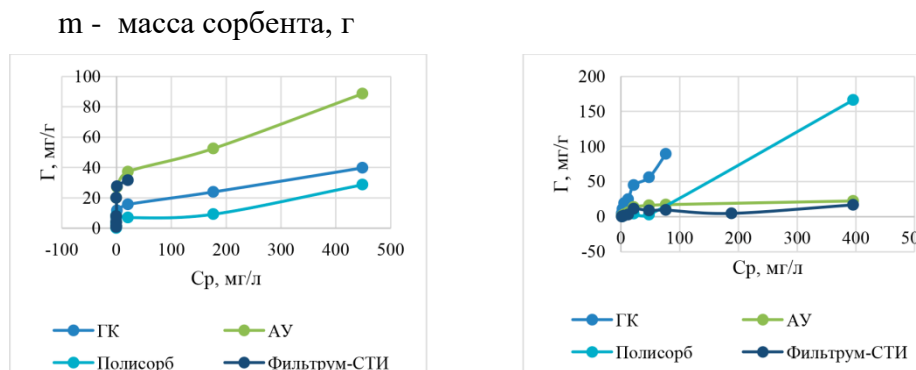
Сорбционные свойства исследуемых препаратов можно оценить по изотермам сорбции (рис. 1). Статическую обменную ёмкость исследуемых препаратов (мг/г сорбента) рассчитывали по формуле:

$$\Gamma = \frac{(C_{исх} - C_{ост})V}{m}$$

где  $C_{исх}$  – концентрация  $Pb^{2+}/Cu^{2+}$  до сорбции мкг/мл;

$C_{ост}$  – концентрация  $Pb^{2+}/Cu^{2+}$  после сорбции мкг/мл;

$V$  – объем раствора из которого проводили сорбцию, л



Р и с . 1 Сорбционные кривые различных сорбентов при pH 5 – 6: а – Pb<sup>2+</sup>; б– Cu<sup>2+</sup>

Характерная форма сорбционных кривых образцов фильтрум-СТИ, полисорба и АУ определяет преимущественно мономолекулярный характер адсорбции данных препаратов в отношении ионов Pb<sup>2+</sup> и Cu<sup>2+</sup>; для ГК, вероятно, протекание сорбции Cu<sup>2+</sup> и Pb<sup>2+</sup> связано с формированием нескольких слоев.

Для количественной оценки сорбционной активности выбранных препаратов использовались математические модели Лэнгмюра (рис. 2, 3) и Фрейндлиха (рис.4, 5). Модель Лэнгмюра позволяет описать процессы сорбции веществ на одинарном гомогенном слое сорбента. Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид,

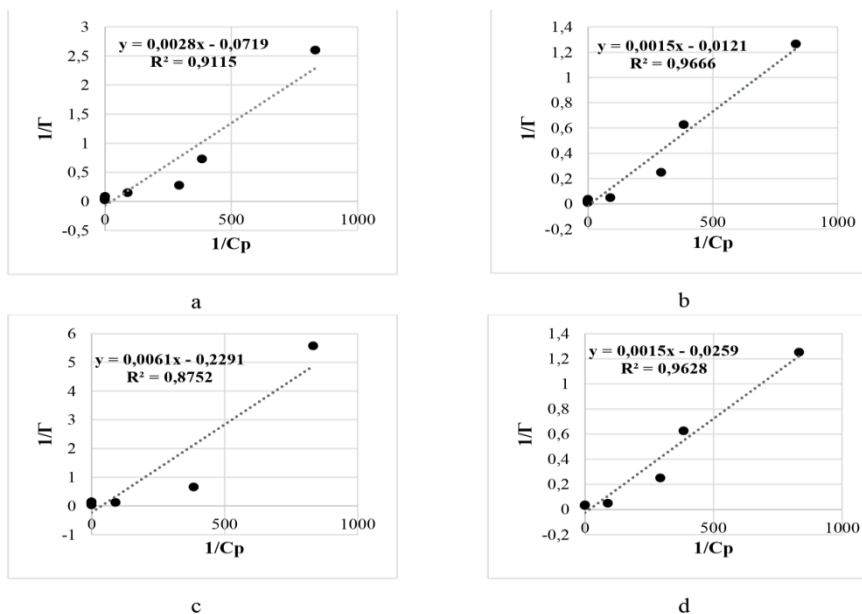
$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{np}} + \frac{1}{\Gamma_{np} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C}$$

где  $\Gamma_{np}$  – емкость при насыщении, мг/г;  $\beta$  – константа, характеризующая сродство сорбента сорбтиву.

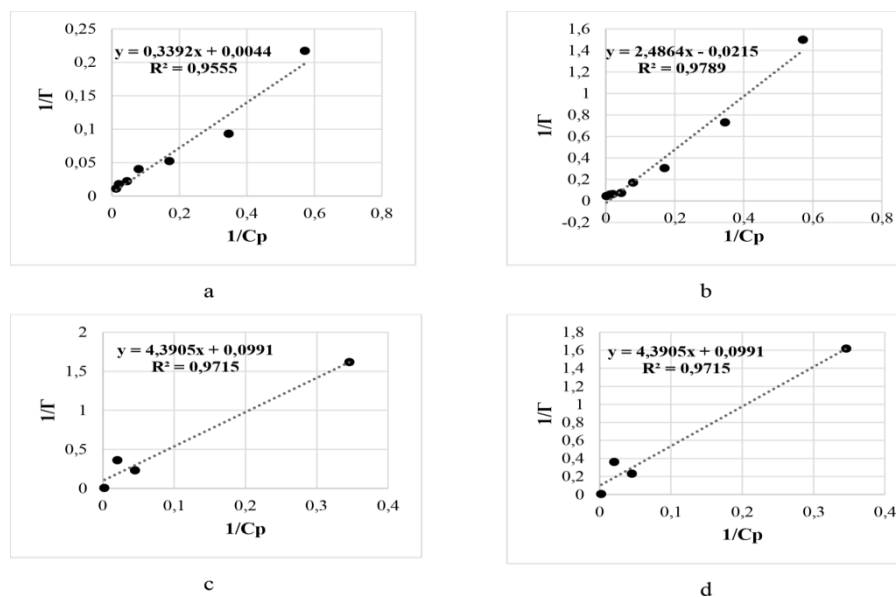
Уравнение изотермы модели Фрейндлиха

$$\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_p \quad \text{используется для описания адсорбции}$$

на гетерогенном слое сорбента с неопределенным количеством активных центров связывания. Здесь  $K_F$  - коэффициент связывающей емкости, позволяющий оценить прочность связей между сорбентом и сорбатом;  $n$  – коэффициент интенсивности сорбции, указывающего на скорость протекания процесса.



Р и с . 2 Изотермы Лэнгмюра адсорбции  $Pb^{2+}$  различными сорбентами: а – гуминовыми кислотами; б – АУ; с – полисорбом; d – фильтрум-СТИ

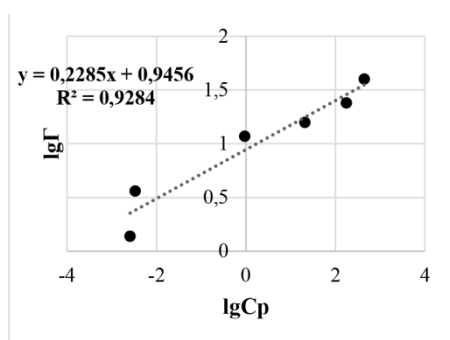


Р и с . 3 - Изотермы Лэнгмюра адсорбции  $Cu^{2+}$  различными сорбентами: а – гуминовыми кислотами; б – АУ; с – полисорбом; d – фильтрум-СТИ

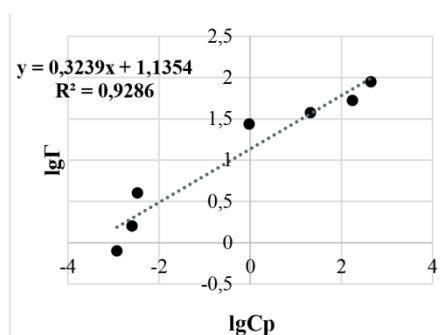
Вычисленные значения  $\Gamma_{пр}$ ,  $\beta$  и коэффициента корреляции  $R^2$  приведены в табл. 1.

Таблица 1  
Значения констант уравнения Ленгмюра для различных сорбентов

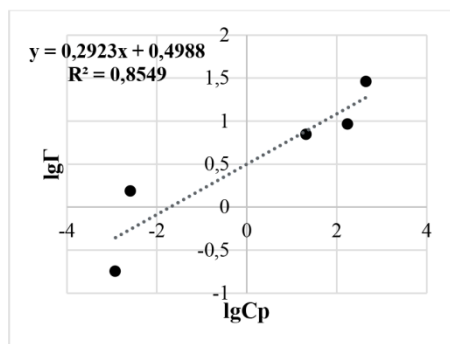
| Сорбент                | $\Gamma_{пр}, \text{мг/г}$ | $\beta$ | $R^2$  | $K_p \cdot 10^6$ |
|------------------------|----------------------------|---------|--------|------------------|
| <b>Pb<sup>2+</sup></b> |                            |         |        |                  |
| ГК                     | 131,0                      | 0,25    | 0,9115 | 0,89             |
| АУ                     | 64,5                       | 4,55    | 0,9666 | 120,53           |
| Полисорб               | 7,31                       | 1,51    | 0,8752 | 1,38             |
| Фильтрум-СТИ           | 35,2                       | 20,3    | 0,9628 | 954,0884         |
| <b>Cu<sup>2+</sup></b> |                            |         |        |                  |
| ГК                     | 58,82                      | 0,167   | 0,9555 | 2398,43111       |
| АУ                     | 23,8                       | 0,094   | 0,9789 | 1,114934         |
| Полисорб               | 0,887                      | 0,038   | 0,9715 | 65,4227          |
| Фильтрум-СТИ           | 1,381                      | 0,045   | 0,8497 | 209,9376         |



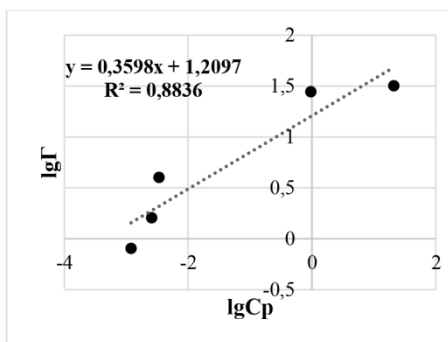
a



b



c



d

Рис. 4 Изотермы Фрейндлиха адсорбции Pb<sup>2+</sup> различными сорбентами: а – гуминовыми кислотами; б – АУ; с – полисорбом; d – фильтрум-СТИ

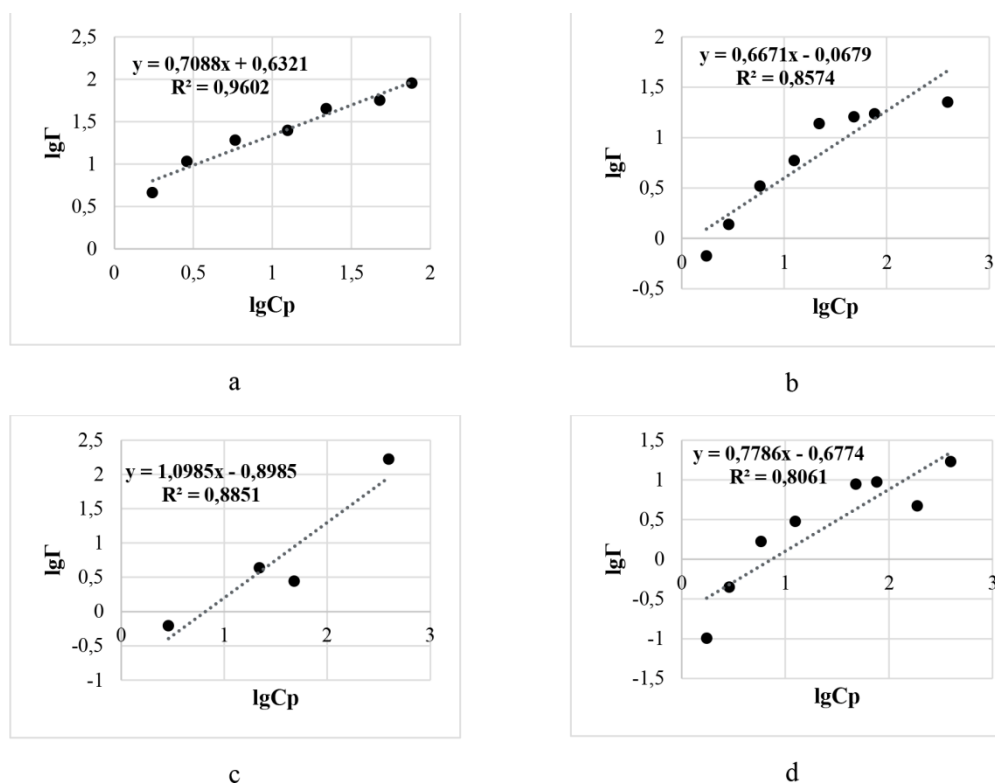


Рис. 5 Изотермы Фрейндлиха адсорбции  $\text{Cu}^{2+}$  различными сорбентами: а – гуминовыми кислотами; б – АУ; с – полисорбом; д – фильтрум-СТИ

Таблица 2

Значения констант уравнения Фрейндлиха для различных сорбентов

| Сорбент          | $K_f$  | n      | $R^2$  |
|------------------|--------|--------|--------|
| $\text{Pb}^{2+}$ |        |        |        |
| ГК               | 24,4   | 2,2    | 0,9284 |
| АУ               | 21,4   | 3,8    | 0,9286 |
| Полисорб         | 4,2    | 1,2    | 0,8549 |
| Фильтрум-СТИ     | 21,0   | 1,2    | 0,8836 |
| $\text{Cu}^{2+}$ |        |        |        |
| ГК               | 6,71   | 1,81   | 0,9602 |
| АУ               | 2,1    | 1,58   | 0,8574 |
| Полисорб         | 0,0664 | 0,96   | 0,8851 |
| Фильтрум-СТИ     | 0,0828 | 2,4479 | 0,8061 |

Значения коэффициентов  $R^2$ , вычисленных для линейных изотерм Лэнгмюра, указывают на высокую достоверность описания сорбционных процессов обоих металлов на поверхности всех исследованных сорбентов. Однако, при сравнении соответствующих показателей для изотерм Фрейндлиха, для гуминовых кислот выявлены

большие значения  $R^2$  по сравнению с другими сорбентами (табл. 3), что свидетельствует о протекании процесса связывания ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в их гетерогенном слое. Данное явление может быть гипотетически связано с разнообразием функциональных групп в молекулах изучаемых кислот, являющихся точками связывания.

Вероятно, данные особенности структурно-функционального строения ГК определяют и их высокую сорбционную активность в отношении ионов  $\text{Cu}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$ , на что указывают максимальные значения сорбционной ёмкости  $\Gamma_{\infty}$  (131,0 мг/г и 58,82 мг/г, соответственно), которые больше соответствующих величин для других исследованных образцов от 2 до 65 раз. Так же гуминовые кислоты отличаются наибольшей прочностью связывания этих ионов, коэффициент связывающей ёмкости  $K_F$  для этих препаратов составляет 24,4 ( $\text{Cu}^{2+}$ ) и 6,71 ( $\text{Pb}^{2+}$ ).

По величине коэффициента ( $n$ ) ГК отличаются несколько меньшей скоростью связывания ионов по сравнению с активированным углем (по отношению к  $\text{Pb}^{2+}$ ) и фильтрум-СТИ (по отношению к  $\text{Cu}^{2+}$ ).

Другим значимым параметром сорбционной избирательности является степень аффинитета. Оценка сродства сорбентов ( $\beta$ ) к  $\text{Pb}^{2+}$ , показала, что степень сродства препарата Фильтрум – СТИ к ионам  $\text{Pb}^{2+}$  выше по сравнению с таковой для ГК и других сорбентов и изменяется в ряду: Фильтрум – СТИ > АУ > Полисорб > ГК. Можно предположить, что при попадании ионов  $\text{Pb}^{2+}$  в организм человека, Фильтрум – СТИ будет проявлять большую селективность в отношении их связывании. Сравнительно высокую селективность проявляют ГК в отношении связывания ионов  $\text{Cu}^{2+}$ . После расчета сродства выбранные для эксперимента сорбенты можно расположить в ряд: ГК > АУ > Фильтрум – СТИ > Полисорб.

По значению коэффициента распределения среди сорбентов преобладают гумусовые кислоты, более чем в 10 раз превышающие сравниваемые с ними препараты. Изменения  $K_r$  в порядке уменьшения происходит в ряду: ГК > Фильтрум – СТИ > Полисорб > АУ. По значению  $K_r$  в отношении к  $\text{Pb}^{2+}$  преобладает Фильтрум-СТИ.

В целом, анализ основных сорбционных коэффициентов показал лидирующую эффективность препаратов ГК в сравнении с имеющимися на фармацевтическом рынке сорбентами.

### **Выводы**

Проведено количественное изучение характера зависимости адсорбции ионов  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$  на поверхности ГК при разных величинах концентрации растворов, содержащих соответствующие тяжелые металлы, при постоянной температуре и значениях водородного показателя равного 5, что имитирует среду тонкого отдела кишечника. Определено, что характер сорбции при постоянной реакции среды различен по отношению к ионам ТМ для разных энтеросорбентов.

Данный результат можно объяснить различием в строении изучаемых препаратов ГК и сорбентов.

По результатам выполненных исследований можно сделать следующие выводы:

1. Препараты ГК обладают наибольшей величиной предельной сорбции в отношении к  $Pb^{2+}$  и  $Cu^{2+}$  и ёмкости связывания этих ионов, характеризующей прочность связей, возникающих между сорбентом и сорбтивом.

2. Анализ показателей, характеризующих степень аффинитета как показатель сорбционной избирательности, выявил максимальные значения в отношении к  $Pb^{2+}$  для Фильтрум-СТИ, а для  $Cu^{2+}$  - ГК;

3. Гуминовые кислоты отличаются высокими показателями скорости связывания исследуемых ионов, однако, наибольшая степень интенсивности поглощения ионов, служащая параметром скорости протекания реакции, выявлена для активированного угля в отношении ионов  $Pb^{2+}$  и для Фильтрум – СТИ в отношении ионов  $Cu^{2+}$ .

4. По значению Кр в отношении к  $Pb^{2+}$  преобладает Фильтрум-СТИ. Однако, определено, что по величине данного параметра к ионам  $Cu^{2+}$  препараты гумусовых кислот превосходят анализируемые энтеросорбенты более, чем в 10 раз.

### **Заключение**

На основании полученных результатов можно говорить о перспективе разработки препаратов-энтеросорбентов на основе ГК, используемых при хронических отравлениях ионами свинца и меди, возникающих у людей, работающих на некоторых производствах в условиях воздействия соединений свинца и меди, превышающих ПДК, при длительном контакте с металлическим свинцом, медью и их неорганическими соединениями. Соответствующие препараты могут быть использованы в качестве добавок в лечебно-профилактическом питании для предотвращения профессиональных заболеваний, связанных с интоксикацией организма соединениями свинца и меди.

### **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. Волкова А.В. Тяжелые металлы в экосистемах и агроценозах //Science time, Казань, 2021, № 12(96), С.88-93.
3. Двоглазова А.А. Применение гуминовых веществ в природоохранной деятельности // Рекультивация выработанного пространства: проблемы и перспективы, г. Белово, 2015г, С. 50-53.



4. 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.
5. Исследование химических и токсических свойств гуминовых кислот низинного древесно-травяного торфа Томской области / М.В.Белоусов [и др.] // Бюллетень сибирской медицины. 2009. №4 (2). С. 27-33.
6. Кленов Б.М., Гриценко А.Г. Гидролизуемость гуминовых кислот как один из возможных параметров почвенно-экологического мониторинга // Гео-Сибирь, 2007, Т.3, С. 139-142.
7. Климова Е. В. Проблемы воздействия микроэлементов на организмы и биогеохимические критерии оценки экологического состояния биогеоценозов // Экологическая безопасность в АПК, Москва, 2003, №4, С.904.
8. 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.
9. Кузнечиков О.А. Потенциометрическое титрование [электронный ресурс] Волгоград: ВолгГАСУ, 2015, 0,3 Мбайт.
10. Павловская Н.Е., Кирьяк А.А. Оценка качества и перспективы применения орловского торфа в сельском хозяйстве // Вестник аграрной науки, г. Орел, 2019, № 5(80), С. 33-38.
11. Переломов Л.В., Атрощенко Ю.М., Грачева К.А. Адсорбция тяжелых металлов модифицированными гуминовыми кислотами // MODERN SCIENCE, г. Москва, 2020 г.,
12. 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.
13. Пурыгин П.П., Потапова И.А., Воробьев Д.В. Гуминовые кислоты: их выделение, структура и применение в биологии, химии и медицине // Актуальные проблемы биологии, химии и медицины, г. Одесса, 2014, с. 180-196.
14. Сартаков М.П., Чумак В.А., Ефанов М.В., Леонов В.В. Применение гуминовых кислот в растениеводстве и их биологическая активность на примере гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // Химия и технология растительных веществ, 2013 г. С. 56.
15. Степанова М. В. Содержание некоторых микроэлементов и токсичных тяжелых металлов в сельских и промышленных территориях Ярославской области – Ярославль. Изд-во: ЯГСА, 2020, 172 с.
16. Уразова Т.С., Бычков А.Л., Шуваева О.В., Ломовский О.И. Изучение свойств гуминовых кислот для создания частиц-сорбентов состава "лигноцеллюлозное ядро – гуминовая оболочка" // Новые достижения в химии и химической технологии растительного сырья, г. Барнаул, 2012 г. , С 467-468.
17. Чибисова В.Г. Особенности группового химического состава органической части торфа Архангельской области // Успехи современного естествознания, М: ООО "Издательский Дом Академия Естествознания", 2022, № 11, С. 95-100.

*Об авторах:*

КОРЕЛЬСКАЯ Татьяна Александровна – кандидат химических наук, доцент, доцент кафедры общей и биорганической химии, Северный государственный медицинский университет Минздрава России (163000, г. Архангельск, Троицкий пр., 51); e-mail: takorelskaya@yandex.ru, ORCID:0000-0003-3883-998X, SPIN- код:8128-5129.

ЖУРАВЛЁВА Екатерина Александровна – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и биорганической химии, Северный государственный медицинский университет Минздрава России (163000, г. Архангельск, Троицкий пр., 51); e-mail: zhuravleva.ek20@yandex.ru; ORCID: 0000-0001-7932-0717, SPIN- код: 4130- 4819.

АЙВАЗОВА Елена Анатольевна – кандидат биологических наук, заведующий кафедры общей и биорганической химии, Северный государственный медицинский университет Минздрава России (163000, г. Архангельск, Троицкий пр., 51); e-mail: ayvazowa@yandex.ru, ORCID: 0000-0002-5273-8686, SPIN- код: 5449-3899

ЦЫМЛЯКОВА Кристина Алексеевна – студент 5-го курса факультета медико-профилактического дела и медицинской биохимии, Северный государственный медицинский университет Минздрава России (163000, г. Архангельск, Троицкий пр., 51); e-mail: [tsimlyakowa@ya.ru](mailto:tsimlyakowa@ya.ru), ORCID: 0000-0002-0180-0590.

МАКЕДОНСКАЯ Анастасия Николаевна – студентка 5-го курса факультета медико-профилактического дела и медицинской биохимии, Северный государственный медицинский университет Минздрава России (163000, г. Архангельск, Троицкий пр., 51); e-mail: [mkstacey@gmail.com](mailto:mkstacey@gmail.com), ORCID: 0000-0002-0692-7267.

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

**T.A. Korelskaya, E.A. Zhuravleva, E.A. Aivazova,  
K.A. Tsymlyakova, A.N. Makedonskaya**

*Northern State Medical University, Arkhangelsk*

The article presents the results of experimental work on the study and comparative characteristics of the sorption capacity of humic acids (HA) and some enterosorbents with respect to lead ions. It was found that HA are characterized by polymolecular adsorption of Pb<sup>2+</sup> and Cu<sup>2+</sup>, HA have high values of sorption capacity and intensity of heavy metal binding from aqueous solutions.

**Keywords:** *humic acids, activated carbon, polysorb, filtrum-sty, adsorption, lead ions.*

Дата поступления в редакцию: 24.01.2023.

Дата принятия в печать: 27.02.2023.