

УДК 544.723.23
ГРНТИ 31.25.15
DOI 10.26456/vtchem2020.4.10

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА СОРБЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ОБРАЗЦОВ НАТИВНОЙ ГУМИНОВОЙ КИСЛОТЫ И НЕКОТОРЫХ ЭНТЕРОСОРБЕНТОВ

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

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+} . Для количественной оценки сорбционной активности препаратов использовались математические модели Лэнгмюра и Фрейндлиха. Показано, что модель Лэнгмюра с наибольшей достоверностью описывает сорбционные процессы ионов свинца на поверхности прежде всего активированного угля. Сорбционные характеристики гуминовых кислот, полисорба и фильтрум-СТИ наиболее адекватно представляются с использованием математической модели Фрейндлиха, что подтверждает гетерогенность поверхностей соответствующих образцов. Структурно-функциональные особенности гуминовых кислот определяют их высокую свинецсвязывающую активность и прочность связывания иона свинца, на что указывают максимальные значения вычисленных констант Γ_{∞} и K_F . Продемонстрировано, что степень сродства препарата Фильтрум – СТИ к ионам свинца выше по сравнению с таковой для гуминовых кислот и других сорбентов. Наибольшая скорость поглощения ионов свинца выявлена для активированного угля и гуминовых кислот. На основании полученных результатов, делается вывод о перспективности разработки и применения препаратов на основе гуминовых кислот в качестве энтеросорбентов, используемых при острых отравлениях соединениями свинца.

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

В связи с ухудшающимся состоянием окружающей среды, особенно в крупных городах, в которых санитарные параметры воздуха, воды и многих пищевых продуктов вышли за пределы допустимого, все больше вызывают интерес препараты, обладающие сорбционно-детоксикационными свойствами – энтеросорбенты. При разработке данных препаратов должно внимание уделяется определению

сорбционной ёмкости компонентов по отношению к различным токсикантам. Энтеросорбенты используются для связывания метаболитов, токсинов и других веществ в пищеварительном тракте. Применение энтеросорбентов перспективно для снижения отрицательного воздействия поступающих в организм экологически вредных веществ, например, таких как тяжелые металлы, к которым относятся ионы свинца, кадмия, ртути, меди, мышьяка.

Загрязнение окружающей среды свинцом оказывает значимое отрицательное влияние на состояние здоровья населения. Кроме того, на большинстве производств, где используется свинец, наблюдается его ингаляционное влияние на организм работающих в виде пыли, аэрозоля и паров. Возможно также поступление и 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 (центральная и периферическая) 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 / м³, средняя ПДК на смену - 0,005 мг / м³ [1, 4]. Агентством по изучению рака (IARC) свинец и его производные классифицируются как вещества группы 2Б (потенциальные канцерогены для человека) [2]. 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 ионов свинца [3, 6], которые показывают, что адсорбция Pb²⁺ 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 работы были проведены исследования сорбционных свойств гуминовых кислот (ГК) по отношению к ионам свинца и сравнение их с имеющимися на рынке энтеросорбентами, такими как активированный уголь (АУ), полисорб и фильтрум-СТИ. 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 $0,100 \pm 0,001$ г, помещали в конические колбы с притертыми пробками и добавляли в каждую по 40 мл стандартных растворов с исходными концентрациями в диапазоне от 2 до 400 мкг Pb^{2+} /мл, встряхивали с малой интенсивностью в течение 40 мин. После этого содержимое колб отфильтровывали. Определение равновесной концентрации Pb^{2+} в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001» с ионоселективным электродом ЭЛИС – 131 Рв.

Результаты и их обсуждение

В ходе исследования была проведена оценка адсорбционных эффектов различных энтеросорбентов и ГК при значениях $pH=5-6$ в отношении Pb^{2+} .

Степень извлечения ионов Pb^{2+} из растворов оценивали по формуле

$$\alpha = \frac{(C_{исх} - C_{ост})}{C_{исх}} \cdot 100\% \text{ (рис 1.)}$$

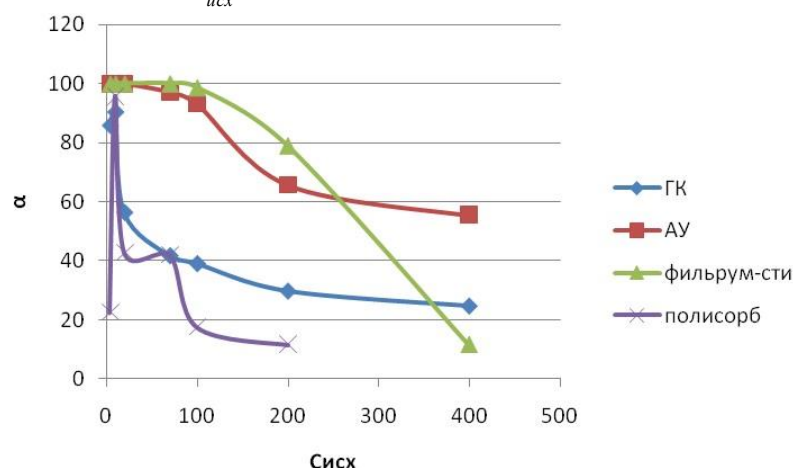


Рис. 1. Зависимость степени извлечения различными сорбентами от исходной концентрации Pb^{2+}

При увеличении вносимой концентрации ионов Pb^{2+} степень их извлечения снижается, наиболее резкое падение степени извлечения с увеличением исходной концентрации вносимого сорбтива отмечается для гуминовых кислот и полисорба.

Сорбционные свойства исследуемых препаратов можно оценить на основе анализа изотерм сорбции, характеризующих зависимость сорбционной способности от концентрации Pb^{2+} при постоянной температуре (рис. 2). Количественно адсорбция (Γ) определяется избытком вещества на границе фаз по сравнению с равновесной

концентрацией данного вещества в растворе. Используя величины исходной $C_{исх}$ и остаточной $C_{ост}$ концентраций ионов Pb^{2+} растворах с учетом массы сорбента и объема сорбтива рассчитывали статическую обменную ёмкость исследуемых препаратов (мг Pb^{2+} /г сорбента) по формуле:

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

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

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

V – объем раствора из которого проводили сорбцию, л

m – масса сорбента, г

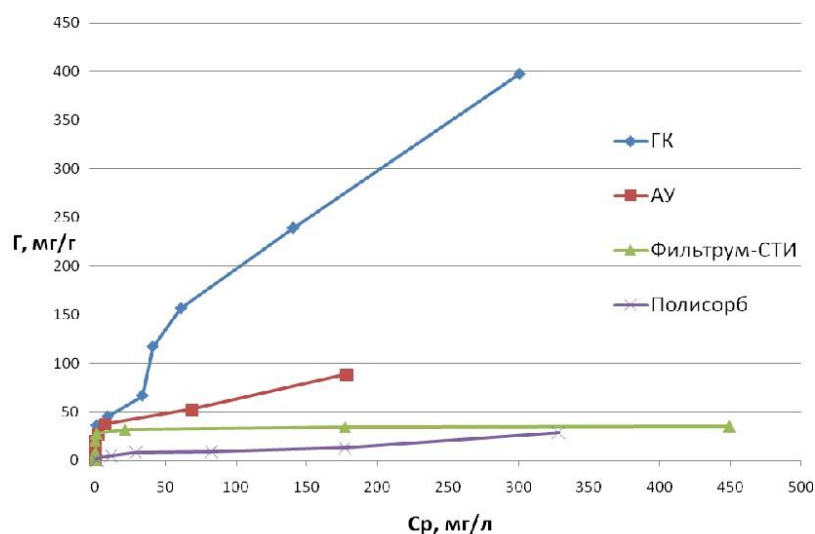


Рис. 2. Сорбционные кривые различных сорбентов при pH 5 – 6

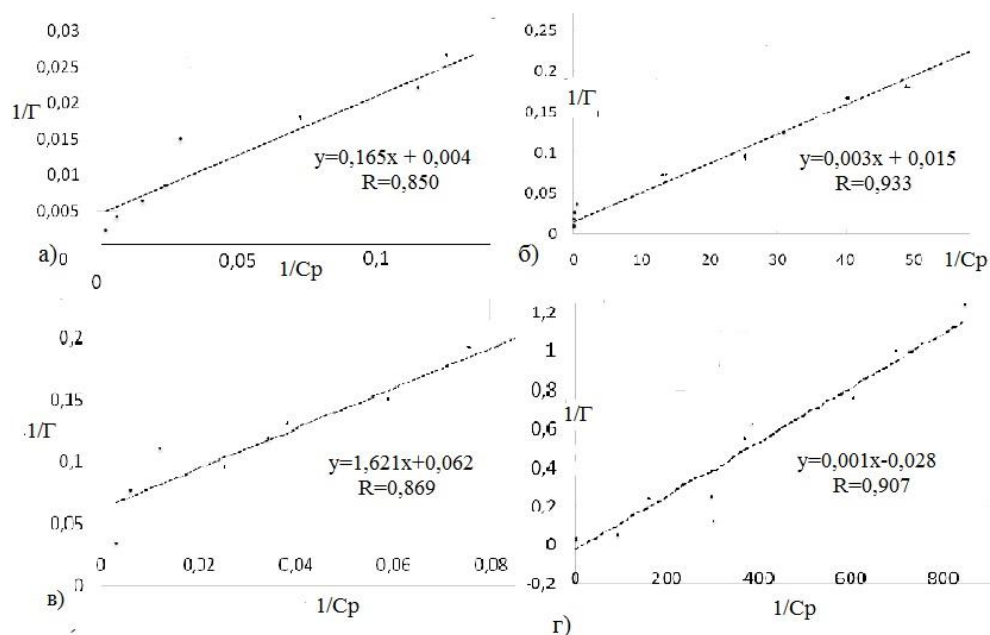
Характерная форма сорбционных кривых образцов фильтрум-СТИ, полисорба и АУ определяет преимущественно мономолекулярный характер адсорбции Pb^{2+} на поверхности данных сорбентов; Вероятно, протекание сорбции Pb^{2+} на ГК, связано с формированием нескольких адсорбционных слоев, т.е. характерна полимолекулярная 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, т.е. на поверхности

сорбента образуется мономолекулярный слой адсорбата, а все активные центры обладают равной энергией и энтальпией.

Линейная форма уравнения Ленгмюра имеет вид $\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot \beta} \cdot \frac{1}{C}$, где Γ_{∞} и β – константы уравнения Ленгмюра, которые были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графиках в соответствующих координатах линейных уравнений (рис. 3). Γ_{∞} – емкость при насыщении, мг/г; β – константа, характеризующая сродство сорбента к сорбтиву.



Р и с . 3 . Изотермы Ленгмюра адсорбции Pb²⁺ различными сорбентами: а – гуминовыми кислотами; б – АУ; в – полисорбом; г – фильтрум-СТИ

Из рисунка видно, что линейаризация экспериментальных данных адсорбции ионов Pb²⁺ 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. Вычисленные значения Γ_{∞} , β и коэффициента корреляции R^2 приведены в табл. 1.

Уравнение изотермы модели Фрейндлиха $\lg \Gamma = \lg K_F + \frac{1}{n} \lg C_p$

используется для описания адсорбции на гетерогенном слое сорбента с неопределенным количеством активных центров связывания. Так как

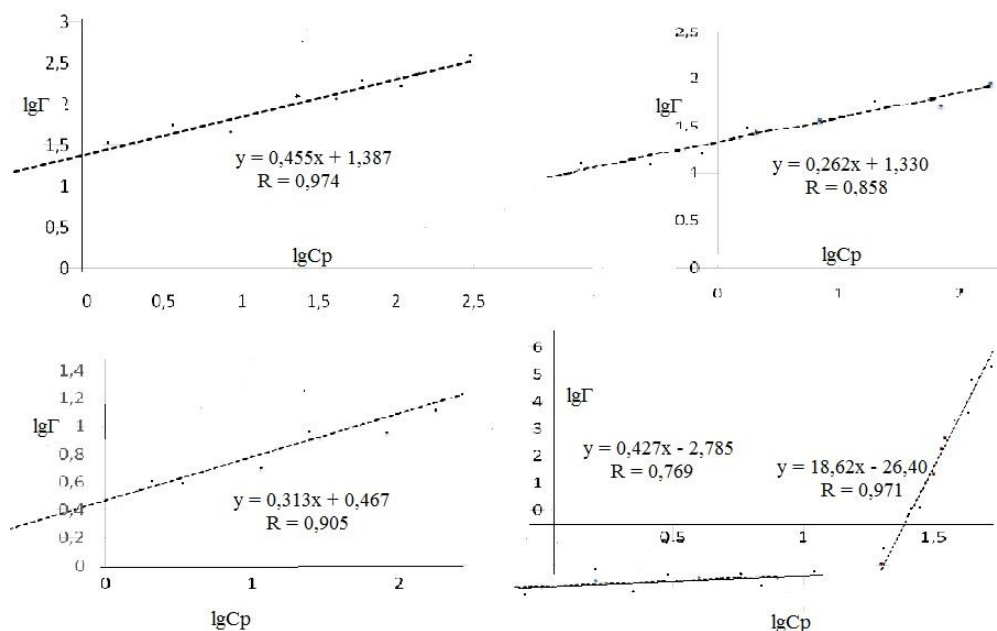
адсорбционные центры по этой модели обладают различными величинами энергии, то в первую очередь происходит заполнение активных сорбционных центров с максимальной энергией.

Коэффициент связывающей емкости (K_F) позволяющей оценить прочность связей между сорбентом и сорбтивом; n – коэффициент интенсивности сорбции, указывающего на скорость протекания процесса.

Таблица 1
Значения констант уравнения Ленгмюра для различных сорбентов

Сорбент	Γ_{∞} , мг/г	β	R^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

На рис. 4 и в табл. 2 представлены экспериментальные данные по адсорбции ионов Pb^{2+} на исследуемых образцах сорбентов.



Р и с . 4 Изотермы Фрейндлиха адсорбции Pb^{2+} различными сорбентами: а – гуминовыми кислотами; б – АУ; в – полисорбом; г – фильтрум-СТИ

При обработке экспериментальных данных с помощью уравнения изотермы Фрейндлиха выявлены следующие области значений C_p , в пределах которых выполняются линейные зависимости

IgГ от IgСр: 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.

Таблица 2

Значения констант уравнения Фрейндлиха для различных сорбентов

Сорбент	K_F	n	R^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

При сравнении данных таблиц 1 и 2 очевидно, что для характеристики процесса адсорбции ионов свинца различными сорбентами нельзя использовать обобщенный подход с использованием лишь одной сорбционной модели. 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 прежде всего 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 (0,974 и 0,905, соответственно), а также для фильтрум-СТИ в области высоких концентраций (0,971), дают основание предполагать наибольшую адекватность представления их сорбционных характеристик с использованием данной математической модели. Кроме того, последнее заключение дает возможность предполагать осуществление процесса связывания ионов Pb^{2+} этими сорбентами в указанных диапазонах концентраций сорбционными центрами с разной энергией, т.е. подтверждает гетерогенность поверхностей соответствующих образцов. Так, Фильтрум-СТИ является энтеросорбентом природного происхождения и состоит из продуктов гидролиза компонентов древесины - полимера лигнина, структурными элементами которого являются производные фенилпропана и гидроцеллюлозы. ГК являются гетерофункциональными сорбентами природного происхождения, в составе боковых цепей которых реактивные группы определяют характер взаимодействия ГК с сорбатом. Присутствие функциональных групп различного характера: карбоксильных (-COOH), спиртовых и фенолгидроксильных (-OH), метоксильных (-OCH₃), карбонильных (C=O), а также аминных (-NH₂), амидных (-CO-NH₂) и иминных (>C=NH), связь их с разнообразными структурными фрагментами данного полимера (бензоидными, хинонными, гидрохинонными,

другими ароматическими конденсированными системами) и сопряженными фрагментами различного строения определяет их способность 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 Γ_{∞} (131,0) и K_F (24,4), по сравнению с таковыми для других исследованных образцов. В целом по величине коэффициентов, характеризующих сорбционную ёмкость данные препараты можно расположить в убывающий ряд: $GK > AU > \text{Фильтрум-СТИ} > \text{Полисорб}$. Кроме того, величина K_F , входящая в уравнение изотермы Фрейндлиха, служит количественной мерой прочности связывания иона сорбентом.

На основе математического аппарата модели сорбции Лэнгмюра был определен параметр – степень аффинитета металла с выбранными сорбентами. Оценка сродства сорбентов к Pb^{2+} , показала, что степень сродства препарата Фильтрум – СТИ к ионам свинца выше по сравнению с таковой для ГК и других сорбентов и изменяется в ряду: Фильтрум – СТИ $>$ AU $>$ Полисорб $>$ ГК. Можно предположить, что при попадании ионов свинца в организм человека, Фильтрум – СТИ будет проявлять большую селективность в связывании именно Pb^{2+} .

Согласно математической модели сорбции Фрейндлиха, исходя из значений коэффициента n , наибольшая скорость поглощения ионов свинца выявлена для AU и ГК.

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, 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, используемых при острых отравлениях ионами свинца, возникающих у людей, работающих на некоторых производствах в условиях воздействия соединений свинца, превышающих ПДК, при длительном контакте с металлическим свинцом и его неорганическими соединениями. Соответствующие препараты могут быть использованы в качестве добавок в лечебно-профилактическом питании для предотвращения профессиональных заболеваний, связанных с интоксикацией организма соединениями свинца.

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 г., 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. Имобилизация 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 – доцент, кандидат химических наук, доцент кафедры общей и биоорганической химии Северный государственный медицинский университет, *e-mail*: takorelskaya@yandex.ru;

ЖУРАВЛЁВА Екатерина Александровна – кандидат биологических наук, доцент кафедры общей и биоорганической химии Северный государственный медицинский университет, *e-mail*: zhuravleva.ek20@yandex.ru;

ЗУБОВА Наталья Александровна – кандидат химических наук, старший преподаватель кафедры общей и биоорганической химии Северный государственный медицинский университет, *e-mail*, natalja.matonina@yandex.ru;

АЙВАЗОВА Елена Анатольевна – доцент, кандидат биологических наук, заведующий кафедры общей и биоорганической химии Северный государственный медицинский университет, *e-mail*, ayvazowa@yandex.ru;

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

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

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. To quantify the sorption activity of drugs, Langmuir and Freundlich mathematical models were used. It is shown that the Langmuir model describes the sorption processes of lead ions on the surface of activated carbon with the greatest confidence. The sorption characteristics of humic acids, polysorb, and filtrum are most adequately represented using the Freundlich mathematical model, which confirms the heterogeneity of the surfaces of the corresponding samples. 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 Γ_{∞} 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