

ИЗУЧЕНИЕ АДсорбЦИОННОЙ АКТИВНОСТИ ЭНТЕРОСОрБЕНТОВ РАЗЛИЧНОЙ ПРИРОДЫ ПО ОТНОШЕНИЮ К КАТИОНАМ СВИНЦА

Е. И. Рябина, Е. Е. Зотова, Н. И. Пономарева

Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

Поступила в редакцию . 2015 г.

Аннотация. В статье представлены результаты исследования адсорбционной активности активированного угля, полифепана и яблочного жома по отношению к катионам свинца. Показано, что яблочный жом связывает свинец значительно сильнее, что обусловлено наличием пектина, обладающего гидрофильными и комплексообразующими свойствами по сравнению с гидрофобными исследуемыми препаратами.

Ключевые слова: сорбция, свинец, энтеросорбенты, пектин.

Abstract. The article presents the results of a study adsorption activity of activated carbon, polifepan and Apple pulp towards cations of lead. Shows that the Apple pulp binds lead much stronger due to the presence of pectin with hydrophilic and complexing properties compared to hydrophobic drugs studied.

Keywords: sorption, lead, intestinal chelators, pectin.

В условиях высокой антропогенной нагрузки на окружающую среду в организм человека попадает целый ряд вредных веществ, в том числе тяжелых металлов. Свинец и его производные входят в группу наиболее опасных экотоксикантов, и классифицируются Международным агентством по изучению рака (IARC) как вещества группы 2Б (потенциальные канцерогены для человека). Свинец длительно задерживается в организме, создавая прочное депо в костях (период выведения свинца из костного депо составляет 20 лет). В связи с этим поиск и разработка безопасных и эффективных средств для профилактики и лечения свинцового воздействия является важной медицинской и фармацевтической задачей.

Метод сорбционной детоксикации занял свое место среди прочих методов лечения. Наибольшее распространение из энтеральных сорбентов получили препараты активированного угля и лигнин [1]. Согласно литературным данным активированный уголь поглощает различные газы, токсины, некоторые тяжелые металлы. Полифепан обладает высокой сорбционной активностью по

отношению к микроорганизмам. Однако количественных данных об адсорбционной активности полифепана по отношению к катионам тяжелых металлов очень мало [2, 3]. Данные препараты не отвечают в полной мере требованиям, предъявляемым к медицинским сорбентам. При их применении на 5 - 7 день повреждается слизистая оболочка желудочно-кишечного тракта [4]. На сегодняшний день пектиновые энтеросорбенты, которые способны эффективно связывать ионы тяжелых металлов и обладают широким спектром физиологических эффектов, являются наиболее перспективными [1, 5, 6].

Цель работы – сравнение адсорбционной активности энтеросорбентов (активированный уголь, полифепан) и яблочного жома по отношению к катионам Pb^{2+} .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлись энтеросорбенты: активированный уголь (ОАО «Ирбитский химфарм завод»), полифепан (ЗАО «Сайнтэк»), а также яблочный жом, полученный после переработки плодов на сок и высушенный естественным путем. Ионы свинца брали в виде соли $Pb(NO_3)_2$,

используя реактив квалификации «х.ч.». Количественный анализ катионов свинца в растворе проводили титриметрическим методом по следующей методике. В колбу для титрования отбирали мерной пипеткой 2 мл анализируемого раствора, добавляли 0.1 – 0.2 г сухого уротропина до pH = 5.0, три капли индикатора ксиленолового оранжевого и титровали стандартным раствором ЭДТА (0.025 М) до перехода фиолетовой окраски в лимонно-желтую. Кинетику сорбции исследовали методом ограниченного объема раствора. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок помещали навески (m) адсорбента по 1 г, заливали их 0.05 л (V) водного раствора нитрата свинца и выдерживали от 5 мин до 1 ч. Начальная концентрация (C₀) ионов металлов составляла 0.025 моль/л. Через определенные промежутки времени раствор отделяли от сорбента и выявляли в нем текущую концентрацию ионов металла (C_T) титриметрическим методом. Сорбционную емкость сорбентов (A_T) в каждый данный момент времени рассчитывали по формуле:

$$A_T = \frac{(C_0 - C_T) \cdot V}{m}$$

Степень извлечения (α) определяли следующим образом:

$$\alpha = \frac{C_0 - C_T}{C_0} \cdot 100\%$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе (C_p) и рассчитывали

равновесную сорбционную емкость сорбента (A_p):

$$A_p = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V}{m}$$

Для получения изотерм сорбции в серию пробирок помещали сорбенты по 1 г и заливали их 0.05 л водного раствора нитрата свинца с разными начальными концентрациями в диапазоне 0.005–0.025 моль/л, выдерживали в течение 2 часов, при этом практически после 1 часа наблюдалось установление состояния равновесия. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов свинца. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Важнейшими характеристиками сорбентов являются величина сорбционной емкости и время достижения сорбционного равновесия.

В первой серии экспериментов определяли скорость связывания ионов свинца сорбентами. Результаты исследования представлены в таблице 1.

Через 5 мин 1 г яблочного жома связывает в среднем 28.32% свинца, активированный уголь – 4.54%, а полифепан всего 1.16%. Таким образом, процент связывания ионов свинца в первые 5 минут яблочным жомом в 5 раз больше, чем активированным углем и в 24 раза, чем полифепаном. Однако, через 10 мин степень извлечения свинца яблочным жомом в 4 раза больше, чем активированным углем и в 12 раз, чем полифепаном, через

Таблица 1.

Изменение концентрации Pb²⁺ в водной фазе раствора, процента связывания и сорбционной емкости сорбента в течение времени

Время, мин	Сорбенты								
	Активированный уголь			Полифепан			Яблочный жом		
	C(Pb ²⁺), моль/л	A _T , мг/г	α	C(Pb ²⁺), моль/л	A _T , мг/г	α	C(Pb ²⁺), моль/л	A _T , мг/г	α
0	27.50	0	0	26.20	0	0	25.00	0	0
5	26.25	12.95	4.54	25.74	4.77	1.16	17.92	73.35	28.32
10	23.75	36.34	13.64	25.12	11.19	4.12	12.50	129.49	50.00
15	23.18	44.75	15.71	23.96	23.21	8.55	10.00	155.39	60.00
20	22.50	51.80	18.18	23.30	30.04	11.07	8.75	168.34	65.00
40	22.50	51.80	18.18	22.84	35.64	12.82	6.20	194.76	75.20
60	22.50	51.80	18.18	22.64	36.88	13.59	5.80	198.90	76.80

15 мин соответственно в 4 и 7 раз, через 20 мин – 4 и 6 раз, через 60 мин – 4 и 6 раз. Полученные данные свидетельствуют, что активированный уголь и полифепан, имея в основном гидрофобную поверхность, обладают малым сродством к молекулам воды и гидратированным ионам. Диаметр иона Pb^{2+} составляет 0.246 нм, диаметр гидратированного иона 0.802 нм [7]. Основным свойством углеродных сорбентов является наличие развитой внутренней поверхности от 700 м²/г до 3000 м²/г, а у полифепана она не превышает обычно 20 м²/г [1]. Обладая сравнительно небольшой удельной поверхностью, он имеет на ней значительное количество функциональных групп: метаксильных, карбоксильных, гидроксильных и других, что предполагает возможность хемосорбции и комплексообразования с различными сорбатами. Полифепан значительно больше удерживает катионы свинца, чем активированный уголь, скорее всего за счет хемосорбции и расширения пор во время набухания, что не свойственно активированному углю. В этой связи вполне объяснима высокая сорбционная активность яблочного жома, обусловленная наличием пектина, физические свойства которого проявляются как гидрофильный коллоид. Наличием карбоксильных и гидроксильных групп галактурановой кислоты, обусловлены комплексообразующие или хелатные свойства пектина [8].

Исследования зависимости сорбции ионов свинца от перемешивания показали, что на нее практически не влияет перемешивание. Это служит указанием того, что внешне-диффузионный фактор не играет существенной роли в изучаемом процессе и, доказывает, что процесс определяется внутренней диффузией ионов в порах сорбента. Из приведенных данных также видно, что равновесие устанавливается сравнительно быстро, примерно через 20 - 40 минут. Максимальное количество свинца, которое может быть связано 1 г сорбента составляет: полифепан – 36.88 мг/г, активированный уголь – 51.8 мг/г, яблочный жом – 198.8 мг/г. Таким образом, в течение 10 мин связывается почти 50% ионов металла от максимально возможного значения (сорбционной емкости сорбента), т.е. период полусорбции составляет 10 мин независимо от типа сорбента.

Во второй серии экспериментов для описания взаимодействия сорбат-сорбент и установления механизма сорбции была изучена зависимость количества сорбированных ионов свинца на грамм сухого сорбента от равновесной концентрации

Pb^{2+} в водной фазе (изотермы сорбции) (см. рисунок).

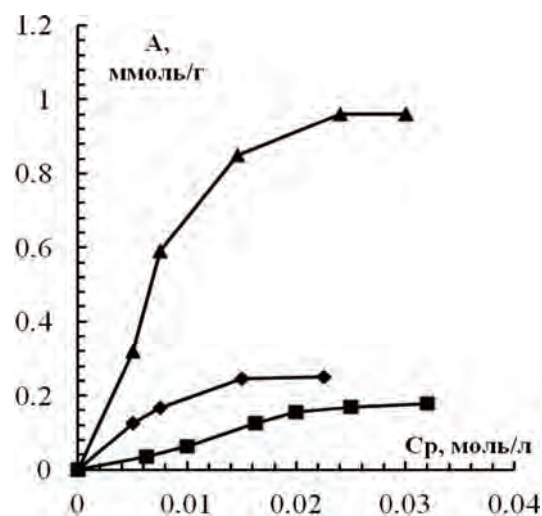


Рис. 1. Изотермы сорбции Pb^{2+} на энтеросорбентах: ■ – полифепан; ◆ – активированный уголь; ▲ – яблочный жом

Полученные изотермы сорбции ионов свинца на различных адсорбентах имеют разную форму, что говорит о различном механизме протекания сорбционного процесса. Так, при адсорбции Pb^{2+} на активированном угле, можно выделить три участка. Начальный, почти прямолинейный участок кривой показывает, что при малых концентрациях сорбция практически пропорциональна этой величине (участок Генри). При этом идет образование монослоя сорбата на поверхности сорбента. Почти горизонтальный участок, соответствующий большим концентрациям, отвечает поверхности сорбента, полностью насыщенной сорбатом. В этих условиях, если на поверхности сорбента может образоваться лишь мономолекулярный слой сорбата, количество сорбированного вещества практически перестает зависеть от концентрации. Средний участок кривой соответствует промежуточным степеням заполнения поверхности. Зависимость относится к изотермам L_2 типа по классификации Гильса, характерным для микропористых твердых веществ со слабым взаимодействием между сорбтивом и поверхностью. Можно предположить, что доминирующим типом адсорбции на активированном угле является физическая адсорбция. При адсорбции ионов свинца на полифепане и яблочном жоме начальный участок изотерм выгнут относительно оси концентраций и при увеличении концентрации вещества наблюдается точка перегиба, что характерно для

изотерм S_2 – типа, т.е. сила взаимодействия между адсорбированными молекулами больше силы взаимодействия между растворенным веществом и сорбентом. По-видимому, наблюдается хемосорбция, что приводит к увеличению количества сорбированных ионов свинца. Таким образом, яблочный жом, может быть рекомендован в качестве детоксиканта ионов свинца, что предполагает разработку лекарственной формы на его основе.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбционная емкость по отношению к катионам свинца составляет для полифепана – 36.88 мг/г, активированного угля – 51.8 мг/г, яблочного жома – 198.8 мг/г и, следовательно, зависит от природы энтеросорбента, т.е. способности к комплексообразованию, полярности (гидрофобности и гидрофильности), а также пористости. Установлено, что на активированном угле наблюдается физическая адсорбция Pb^{2+} , а на полифепане и яблочном жома - хемосорбция.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Николаев В.Г. Современные энтеросорбенты и механизмы их действия / В.Г. Николаев, С.В. Михаловский, Н.М. Гурина // Эфферентная терапия. — 2005. — Т.П, № 4. — С. 3–17.
2. Изучение адсорбционной активности полифепана по отношению к некоторым катионам тяжелых металлов / К.И. Евстратова [и др.] // Хим.-фарм. журн. — 1999. — № 8. — С. 34–37.
3. Оценка детоксикационных свойств «Полифепана» на основе модельных экспериментов / А.П. Подтероб [и др.] // Хим.-фарм. журн. — 2004. — Т. 38, № 8. — С. 49–54.
4. Смирнова Г.И. Энтеросорбция в лечении atopического дерматита у детей / Г.И. Смирнова // Лечащий врач. — 2009. — №1. — С.34–38.
5. Сравнительная свинецсвязывающая активность пектинов с различной молекулярной массой in vitro / К.Е. Макарова [и др.] // Тихоокеанский медицинский журнал. — 2013. — №2. — С. 85–88.
6. Сорбционная активность яблочного жома по отношению к ионам цинка, меди и никеля / Е.И. Рябинина [и др.] // Прикладные информационные аспекты медицины. — 2015. — Т.18, №2. — С. 80–84.
7. Адсорбция ионов свинца нанопористыми материалами, полученными щелочной активацией бурого угля / В.В. Симонова [и др.] // Journal of Siberian Federal University. Chemistry. — 2012. — Vol.I, №5. — С.113–122.
8. Донченко Л.В. Пектин: основные свойства, производство и применение / Л.В. Донченко, Г.Г. Фирсов. — М.: ДеЛи принт, 2007. — 276 с.

Воронежский государственный медицинский университет им. Н.Н. Бурденко

*Рябинина Е. И., кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Тел.: (4732)53-14-79
E-mail: ryabinina68@mail.ru*

*Зотова Е. Е., кандидат химических наук, доцент кафедры химии
Тел.: (4732)53-14-79*

*Пономарева Н. И., доктор химических наук, профессор, зав. кафедры химии В
Тел.: (4732)53-14-69*

Voronezh State Medical University after N.N.Burdenko

*Ryabinina E. I., candidate of chemical sciences (Ph.D.), associate professor, dept. of chemistry
Ph.: (473)253-14-79
E-mail: ryabinina68@mail.ru*

*Zotova E. E., candidate of chemical sciences (Ph.D.), associate professor, dept. of chemistry
Ph.: (473)253-14-79*

*Ponomareva N. I., doctor of chemical sciences, professor, head of the dept. chemistry
Ph.: (473)253-14-69*