

## ВЛИЯНИЕ КИСЛОТНОСТИ СРЕДЫ НА СОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА ЯБЛОЧНОГО ЖОМА В ОТНОШЕНИИ ИОНОВ НЕКОТОРЫХ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ

Е. И. Рябина, Т. Н. Никитина, Н. А. Андреева, Е. Е. Зотова, Н. И. Пономарева

ГБОУ ВПО ВГМУ им. Н.Н. Бурденко Минздрава России

Поступила в редакцию 27.05.2016 г.

**Аннотация.** В статье представлены результаты определения сорбционной емкости яблочного жомы по отношению к ионам некоторых тяжелых металлов при значениях pH, соответствующих различным отделам желудочно-кишечного тракта человека.

**Ключевые слова:** энтеросорбенты, яблочный жом, тяжелые металлы, кислотность среды, пектин.

**Abstract.** The article presents research results of the apple pulp sorption capacity to certain heavy-metal ions under pH values specific for different sections of human gastro-intestinal tract.

**Keywords:** enterosorbents, apple pulp, heavy metals, surrounding acidity, pectin.

В настоящее время терапия энтеросорбентами представляет собой актуальное, быстроразвивающееся направление в медицинской практике. Задача освобождения организма от токсических веществ, которые оказались в желудочно-кишечном тракте человека, усложняется необходимостью удаления большого числа эндо- и экзотоксинов различной природы. Литературные данные свидетельствуют о высокой детоксицирующей активности яблочного жомы в отношении ряда d-металлов [1 – 2]. Однако, при разработке новых видов энтеросорбентов необходимо оценить их свойства по отношению к веществам малой и средней молекулярной массы, избирательности поглощения, а также кислотности желудочно-кишечного тракта.

Цель работы: изучение особенностей сорбции некоторых тяжелых металлов на яблочном жоме в зависимости от кислотности среды.

### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Объектом исследования являлся яблочный жом, полученный после переработки плодов и высушенный естественным путем.

© Рябина Е. И., Никитина Т. Н., Андреева Н. А., Зотова Е. Е., Пономарева Н. И., 2016

Сорбцию ионов свинца, меди, никеля и цинка исследовали методом ограниченного объема раствора. Ионы тяжелых металлов брали в виде солей  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{NiCl}_2$  и  $\text{ZnSO}_4$ , используя реактив квалификации «х.ч.». Количественный анализ тяжелых металлов в растворе проводили титриметрическим методом [3]. Для получения изотерм сорбции в серию колб помещали навески (m) адсорбента по 1г, заливали их 0.05л (V) водного раствора соли исследуемого металла с концентрацией 0.025моль/л, приготовленного на основе 0.9% растворе NaCl ( $C_0$ ), с pH = 1 – 8 и выдерживали в течение 1 часа до достижения в каждом из растворов состояния равновесия. Для получения необходимого pH добавляли раствор соляной кислоты или гидроксида натрия. Величину pH контролировали с помощью иономера И-160 МИ. Затем раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем концентрацию ионов исследуемых металлов. Погрешность эксперимента не превышала 10%.

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов металла в растворе ( $C_p$ ) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость сорбента (A), с учетом молярной массы извлекаемого иона тяжелого металла (M):

$$A = \frac{(C_0 - C_p) \cdot V \cdot M}{m}, \text{ мг / г}$$

Приготовление исследуемых растворов на основе 0.9% раствора NaCl при определенном значении кислотности обусловлено моделированием биологических сред (рН 2.0 соответствует среде желудка, рН 7.5 – кишечника). Для каждого опыта использовали свежеприготовленные растворы. Установленное время достижения состояния равновесия при контакте яблочного жома с модельными растворами (1ч) приблизительно соответствует продолжительности пребывания энтеросорбента в отделах желудочно-кишечного тракта.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Для установления характера влияния кислотности среды на сорбцию ионов тяжелых металлов яблочным жомом был исследован процесс извлечения катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  в системе водный раствор соли, приготовленный на основе 0.9% раствора NaCl – яблочный жом в зависимости от рН равновесного и рассчитана сорбционная емкость сорбента (Рис. 1).

Анализ данных, полученных при изучении сорбции исследуемых тяжелых металлов яблочным жомом при рН 1 – 8 выявил ее отсутствие для всех ионов в кислой среде, т.е. в среде желудка не будет происходить адсорбции ионов металлов на яблочном жоме в отличие от кишечника. Максимальное извлечение катионов  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$  и  $\text{Pb}^{2+}$  яблочным жомом наблюдается при рН равновесных растворов в области рН  $6.5 \pm 0.5$ . При рН >7 наблюдается падение сорбционной активности. Таким образом, сорбция ионов металлов на яблочном жоме при изменении рН водной фазы имеет экстремальный характер. Сложный характер функциональной зависимости сорбционной емкости яблочного жома от рН равновесных растворов, возможно, связан с изменением состояний металлов в водной фазе и сорбента.

Пектиновые вещества, содержащиеся в яблочном жоме, являются природными гетерополимерами углеводной природы, основными звеньями молекулярной цепи которых являются остатки  $\alpha$ -D(+)-галактуроновой кислоты. Карбоксильные группы пектина способны к диссоциации. Константа диссоциации пектиновых веществ, являющихся полиэлектролитом, измеряется в пределах  $0.1 \cdot 10^{-4} - 10 \cdot 10^{-4}$  [4], т.е. рК = 3 – 5. Согласно принципу Ле – Шателье, при изменении кислотности

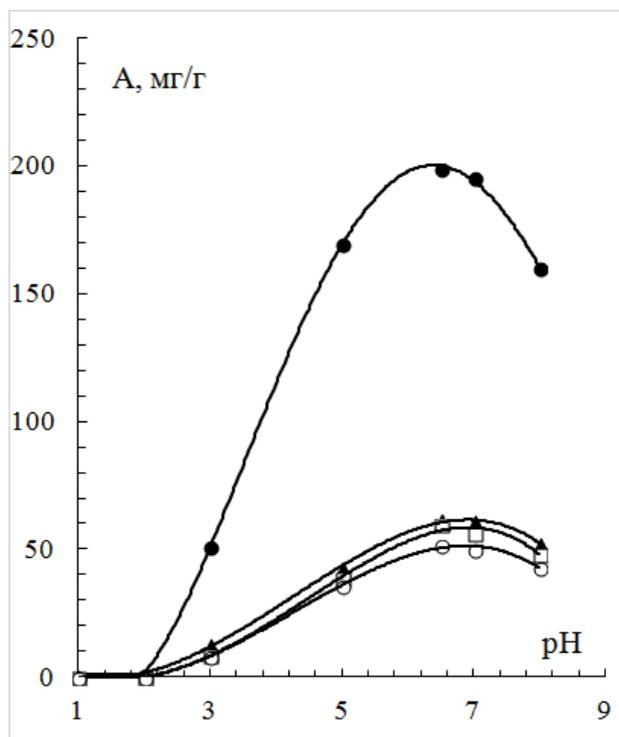


Рис. 1. Влияние рН среды на сорбционную активность яблочного жома к ионам тяжелых металлов: ● –  $\text{Pb}^{2+}$ ; ▲ –  $\text{Zn}^{2+}$ ; □ –  $\text{Cu}^{2+}$ ; ○ –  $\text{Ni}^{2+}$ .

раствора произойдет смещение равновесия: при рН < 3 в сторону уменьшения степени диссоциации кислоты, при рН > 5 – ее увеличения, т.е. большее количество карбоксильных групп получают отрицательный заряд. Это способствует увеличению комплексообразующей способности пектина за счет электростатического взаимодействия между катионами и собственными заряженными частицами, формирующимися при диссоциации первичных функциональных групп (свободных и амидированных карбоксильных групп), а также вторичных функциональных групп (свободных гидроксильных групп) в водных средах.

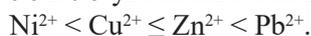
При исследовании влияния рН водной фазы на сорбцию тяжелых металлов необходимо учитывать возможность сорбции гидролизных форм ионов металлов. Согласно литературным данным [5] многие двухвалентные металлы образуют устойчивые гидроксокомплексы типа  $[\text{Me}(\text{OH})]^{+}$ ,  $[\text{Me}(\text{OH})_2]$ ,  $[\text{Me}_2(\text{OH})_4]^{2-}$ ,  $[\text{Me}(\text{OH})_3]^{-}$  при рН 5 – 11. Лигандами в комплексах могут быть не только анионы гидроксила, но и молекулы воды  $[\text{Me}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ . Преобладающей формой в интервале рН 1 – 5 является  $\text{Me}^{2+}$ . Образование  $\text{Me}(\text{OH})_2$  возможно в зависимости от природы металла при рН > 7 – 8.

В условиях наших исследований термодинамически устойчивой ионной формой металлов в области  $\text{pH} = 2 - 7.5$ , согласно диаграммам Пурбе [5], могут быть только  $\text{Me}^{2+}$  или  $[\text{Me}(\text{OH})]^+$  соответственно.

Таким образом, при низких значениях  $\text{pH}$  ( $\text{pH} \leq 2$ ) карбоксильные группы пектина находятся в протонированном состоянии, и ионы  $\text{Me}^{2+}$  практически не сорбируются. По мере увеличения  $\text{pH}$  ионы металлов извлекаются по ионообменному механизму благодаря переходу карбоксильных групп в диссоциированную форму. При более высоких значениях  $\text{pH}$  ( $\text{pH} > 5$ ) происходит изменение состояния ионов металлов в растворе, в результате чего меняется и механизм их сорбции. В растворе образуются положительно заряженные коллоидные агрегаты гидроксидов металлов, которые адсорбируются на отрицательно заряженных волокнах яблочного жома, способствуя росту сорбции. Однако, при  $\text{pH}$  выше 7, устойчивость золь падает, что приблизительно совпадает, согласно диаграммам Пурбе, для исследуемых катионов с началом образования гидроксидов металлов в растворе, и приводит к уменьшению сорбции.

Таким образом, при значениях  $\text{pH}$  среды от 5 до 7 достигаются максимальные значения сорбционной емкости яблочного жома по отношению к ионам металлов, так как с одной стороны, карбоксильные группы пектина находятся в диссоциированной, карбоксилатной форме и являются активными в сорбционном отношении, с другой стороны, ионы металлов присутствуют в растворе в состоянии  $\text{Me}^{2+}$  или  $[\text{Me}(\text{OH})]^+$ , в котором они эффективно связываются с сорбентом, а образование гидроксидов металлов еще незначительно.

Исходя из полученных данных (Рис. 1), установлено, что максимальное извлечение ионов при  $\text{pH} 6.5 \pm 0.5$  увеличивается в ряду:



Увеличение адсорбционной активности от  $\text{Ni}^{2+}$  к  $\text{Pb}^{2+}$  возможно обусловлено некоторым различием в ионных радиусах катионов, их гидроксо- и аквакомплексов, а также в их общей реакционной способности по отношению к органическим веществам яблочного жома. Однако указанные предположения требуют более глубокого обоснования и изучения.

## ВЫВОДЫ

1. Выявлено, что зависимость сорбционной активности яблочного жома от кислотности водной фазы в присутствии натрия хлорида имеет экстремальный характер с максимумом при  $\text{pH} 6.5 \pm 0.5$ .

2. Установлено, что при  $\text{pH} = 2$  (моделирование кислой среды желудка), ионы  $\text{Me}^{2+}$  не сорбируются на яблочном жоме, т.к. карбоксильные группы пектина находятся в протонированном состоянии.

3. Установлено, что при  $\text{pH} = 7.5$  (моделирование щелочной среды кишечника), происходит эффективное связывание исследуемых ионов тяжелых металлов с яблочным жомом, т.к. карбоксильные группы пектина находятся в диссоциированной (карбоксилатной форме), при этом образование гидроксидов металлов еще невозможно или незначительно.

4. Максимальное извлечение ионов яблочным жомом при  $\text{pH} 6.5 \pm 0.5$  увеличивается в ряду:  $\text{Ni}^{2+} < \text{Cu}^{2+} \leq \text{Zn}^{2+} < \text{Pb}^{2+}$ .

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Рябина Е.И. Сорбционная активность яблочного жома по отношению к ионам цинка, меди и никеля / Е.И. Рябина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева, Н.А. Андреева // Прикладные информационные аспекты медицины. — 2015. — Т.18, №2. — С.80-84.

2. Рябина Е.И. Изучение адсорбционной активности энтеросорбентов различной природы по отношению к катионам свинца / Е.И. Рябина, Е.Е. Зотова, Н.И. Пономарева // Вестник ВГУ, Серия «Химия. Биология. Фармация». — 2016. — №.1 — С. 21 – 24.

3. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия. Количественный анализ. Физико-химические методы анализа: практикум: учеб. пособие / Ю.Я. Харитонов, Д.Н. Джабаров, В.Ю. Григорьева. — М.: ГЭОТАР — Медиа, 2012. — 368 с. : ил.

4. Никитчина Т.И. Исследование технологических свойств биологически модифицированных пектиновых веществ / Т.И. Никитчина // Технологический аудит и резервы производства. — 2015. — Т.2, №4. — С. 34-39.

5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии: Справ. изд.-6-е изд., перераб. и доп. — М.: Химия, 1989. — 448 с.: ил.

*Рябинина Е. И., Никитина Т. Н., Андреева Н. А., Зотова Е. Е., Пономарева Н. И.*

*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*

*Voronezh State Medical University named after N.N.Burdenko*

*Ryabinina E. I., Ph.D. (Chemistry), associate professor, dept. of chemistry*

*Ph.: (473)253-14-79*

*E-mail: ryabinina68@mail.ru,*

*Никитина Т. Н., кандидат химических наук, доцент кафедры фармацевтической химии и фармацевтической технологии*

*E-mail: ilyushina\_t@mail.ru*

*Nikitina T. N., Ph.D. (Chemistry), associate professor, dept. of pharmaceutical chemistry and pharmaceutical technology*

*E-mail: ilyushina\_t@mail.ru*

*Андреева Н. А., студентка фармацевтического факультета*

*E-mail: natalian2304@gmail.com*

*Andreeva N. A., student of pharmaceutical faculty*

*E-mail: natalian2304@gmail.com*

*Зотова Е. Е., кандидат химических наук, доцент кафедры химии*

*Тел. (4732)53-14-79*

*Zotova E. E., Ph.D. (Chemistry), associate professor, dept. of chemistry*

*Ph.: (473)253-14-79*

*Пonomарева Н. И., доктор химических наук, профессор, зав. кафедры химии*

*Тел. (4732)53-14-69*

*Ponomareva N. I., Ph.D. (Chemistry), Full Professor, head of chemistry dept. of*

*Ph.: (473)253-14-69*