

УДК 543.635.25:582.689.2/.711.31/.711.71/.998.1(470.638)

<https://www.doi.org/10.34907/JPQAI.2021.90.92.003>

ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИИ ИОНОВ СВИНЦА (II) ПЕКТИНОВЫМИ ВЕЩЕСТВАМИ, ПОЛУЧЕННЫМИ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

Л.П. Мыкоц, канд. фарм. наук, доцент кафедры неорганической, физической и коллоидной химии, Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск, 58041@mail.ru

С.Л. Аджихметова, канд. фарм. наук, доцент кафедры органической химии, Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск, similla503@mail.ru

Н.М. Червонная, канд. фарм. наук, старший преподаватель кафедры органической химии, Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск, nadezhda.chervonnaya@yandex.ru

Н.А. Туховская, канд. хим. наук, преподаватель кафедры аналитической химии, Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск, ninatuk@mail.ru

Н.Н. Степанова, канд. фарм. наук, доцент кафедры неорганической, физической и коллоидной химии, Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск

Э.Т. Оганесян, доктор фарм. наук, профессор, зав. кафедрой органической химии, Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск, edwardov@mail.ru

Проведенное исследование пектиновых веществ (ПВ), выделенных из листьев смородины черной, травы вербейника точечного, соцветий гайлардии красивой, показало, что для всех образцов ПВ комплексообразование протекает по реакции первого порядка. Константы скорости для ПВ из разных растений составили: $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (ПВ листьев смородины черной); $26,3 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (ПВ травы вербейника точечного); $27,8 \cdot 10^{-3} \text{ мин}^{-1}$ (ПВ соцветий гайлардии красивой). Исследование сорбционной способности полисахаридов показало наличие высокой способности связывания ионов Pb^{2+} через 40 мин.: ПВ соцветий гайлардии красивой – 95,1%; ПВ травы вербейника точечного – 91,9%; ПВ

листьев смородины черной – 72,3%. Расчеты экспериментальной величины адсорбции по уравнениям Ленгмюра, Фрейндлиха позволили выявить соотношение этих величин. Результаты свидетельствуют о том, что сорбционный процесс для ПВ из всех образцов растительного сырья в большей степени подчиняется уравнению Ленгмюра. Высокая сорбционная способность изучаемых ПВ по отношению к ионам свинца позволяет рассматривать их как эффективные природные детоксиканты. Дальнейшее изучение физико-химических свойств ПВ – например, влияния аминокислот на связывающие свойства ПВ, влияния ПВ на терапевтический эффект – при разработке комбинированных

препаратов и др. позволит оценить возможность их медико-биологического применения.

Ключевые слова: пектиновые вещества, листья смородины черной, трава вербейника точечного, соцветия гайлардии красивой, комплексообразующая способность

В настоящее время проводятся исследования по физико-химическому изучению свойств полисахаридов с целью поиска новых растительных объектов этого ряда, изучения их свойств и возможностей для медицинского применения. Пектины обладают активной комплексообразующей способностью по отношению к ионам тяжелых металлов: известно, например, что пектины адсорбируют ионы Pb^{2+} сильнее активированного угля [1,2].

Сорбционные свойства ПВ зависят от источника его выделения, от содержания в макромолекуле пектинов карбоксильных и гидроксильных групп, участвующих в процессе сорбции и способствующих образованию прочных комплексных соединений с ионами двухвалентных металлов [2,3].

В связи с ухудшением экологической обстановки, связанным с выбросом парниковых и выхлопных газов, значительным увеличением химических добавок в пищевых продуктах, напитках, одежде, обуви, все большую актуальность приобретает необходимость поиска дешевых и доступных детоксикантов. Поэтому необходимо всесторонне изучать физико-химические свойства природных сорбентов, в том числе пектиновых веществ.

Пектиновые вещества находят широкое применение в пищевой промышленности (желеобразователи, стабилизаторы, улучшители реологических свойств продукта, источники пищевых волокон в лечебно-профилактическом питании); в геологии (пектиновый клей при бурении); в полиграфии (закрепление печатных материалов); в медицине (иммуномодулирующие свойства, антикан-

церогенные, гастропротекторные, детоксикационные, усиливающие терапевтическое действие лекарственных препаратов); в фармации (стабилизаторы, эмульгаторы, в качестве матрицы-носителя биологически активных компонентов) [2–4].

Биологическая активность пектинов зависит от их молекулярной массы и степени этерификации. Ранее рассчитанная нами средняя величина молекулярной массы пектиновых веществ, выделенных из листьев смородины черной, соцветий гайлардии красивой, травы вербейника точечного, составила 26153, 1823 и 830 г/моль соответственно [5].

Все исследуемые пектиновые вещества характеризуются невысокой степенью этерификации, что, вероятно, может свидетельствовать об их высокой комплексообразующей способности [6]. Для подтверждения данного предположения следовало определить комплексообразующую активность полученных пектиновых веществ по отношению к ионам свинца.

Целью работы явилось изучение кинетики комплексообразования ПВ и ионов свинца, установление сорбционной способности пектиновых веществ, выделенных из листьев смородины черной, соцветий гайлардии красивой, травы вербейника точечного.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Выделение ПВ проводили по методу Н.К. Кочеткова и М. Sinner [7]. В основе пектиновых веществ лежит пектиновая кислота, которая является высокомолекулярной полигалактуроновой кислотой [7,8]. Сорбционные свойства ПВ изучались на основе их способности к комплексообразованию по отношению к ионам свинца. В процессе усвоения пектин, превращаясь в пектиновую кислоту, соединяется с ионами Pb^{2+} , образуя нерастворимые соли, выделяемые из организма [1,7].

Определение содержания ионов Pb^{2+} в рафинате после сорбции проводили титриметрически с использованием натрия этилендиаминтетраацетата двузамещенного в среде ацетатного буфера ($pH=5$) в присутствии кислородного оранжевого [8]. Механизм протекания комплексообразования оценивали путем определения порядка и константы скорости реакции [9].

Готовили навески ПВ и добавляли 0,035 М раствор ацетата свинца. Показателем комплексообразования является образование рыхлого осадка, к которому добавляли 100 мл дистиллированной воды при перемешивании.

Через определенные промежутки времени проводили фильтрование и к 10 мл фильтрата добавляли 10 мл ацетатного буферного раствора ($pH=5$), разбавляли водой в мерной колбе до 100 мл. Для определения количества связавшихся ионов свинца проводили титрование раствором этилендиаминтетраацетата натрия двузамещенного в присутствии кислородного оранжевого до перехода малиновой окраски в лимонную.

Расчет массы ионов свинца (мг/100 мг) проводили по уравнению 1.

$$m_{Pb^{2+}(мг)} = \frac{\Xi_{Pb^{2+}} \times N \times V}{m}, \quad (1)$$

где V – объем титранта (ЭДТА), мл; N – нормальная концентрация (ЭДТА), мл; $\Xi_{Pb^{2+}}$ – молярная эквивалентная масса свинец-ионов.

Величину адсорбции ($A_{эксп}$) в эксперименте рассчитывали по уравнению 2:

$$A = \frac{(C_0 - C_{сравн}) \times V}{m}, \quad (2)$$

где m – масса сорбента, г; V – объем раствора, из которого происходит адсорбция, л; C_0 , C – исходная и равновесная концентрации свинец-ионов в растворе, ммоль/л.

Оценку сорбционной способности ПВ проводили с использованием уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра:

$$A = \frac{A_{\infty} \times c}{b + c}, \quad (3)$$

где A_{∞} , b – константа; C – равновесная концентрация.

Уравнение Фрейндлиха:

$$A = KC^{\frac{1}{n}}, \quad (4)$$

но его удобно использовать в логарифмической форме:

$$\lg A = \lg K + \frac{1}{n} \lg C, \quad (5)$$

где K и $\frac{1}{n}$ – константы; C – равновесная концентрация; A – адсорбция.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Выход пектиновых веществ в соцветиях гайлардии красивой составил $5,1 \pm 0,1\%$, в траве вербейника точечного – $10,7 \pm 0,2\%$, в листьях смородины черной – $9,9 \pm 0,2\%$. Количественное определение ПВ проводили в 6 повторностях.

Изучалась сорбционная способность ПВ *in vitro* к ионам свинца, т. к. пектины относятся к эффективным детоксикантам с различной сорбционной емкостью. Сорбционная емкость выражается количеством ионов металла, связавшегося с 1 г полисахарида.

Способность ПВ к комплексообразованию обусловлена наличием гидроксильных и карбоксильных групп в молекуле полимера [8,10].

Образующиеся нерастворимые соли выделяются из организма естественным путем. Другой механизм выведения из организма ионов

тяжелых металлов обусловлен способностью низкомолекулярной фракции пектиновых веществ проникать в кровь, образуя комплексы с последующим естественным удалением.

Сорбционная способность ПВ изучалась с использованием метода изолирования Оствальда. Комплексообразование проводится с избытком сорбента и недостатком реагента.

Результаты определения комплексообразующей способности ($K_{мг/г}$) представлены в табл. 1. Ее величина оценивалась как отношение изменения количества ионов свинца (мг) в процессе сорбции к массе сорбента (г).

Нами экспериментально установлено, что в течение 40 минут наибольший процент связывания ионов свинца характерен для ПВ, выделенных из соцветий гайлардии красивой, – 95,0%. Несколько меньше сорбировалось у ПВ, выделенных из травы вербейника точечного, – 92,5%, у ПВ, выделенных из листьев смородины черной, – 72,5%. Сорбционная способность ПВ сохраняется в течение 1 часа.

Оценку кинетической характеристики комплексообразования проводили путем опреде-

ления порядка протекания реакции и величин констант скорости.

Порядок реакции был установлен по зависимости \ln/C от времени, где C – содержание ионов Pb^{2+} , моль/л. Линейность полученной зависимости (рис. 1) позволяет утверждать, что комплексообразование протекает по реакции первого порядка [8,9].

Константы скорости реакции определили по тангенсу угла наклона прямых к оси абсцисс. Найденные величины (мин⁻¹) для ПВ из листьев смородины составили $8,9 \cdot 10^{-3}$, для ПВ из соцветий гайлардии – $26,3 \cdot 10^{-3}$, для ПВ из травы вербейника – $27,8 \cdot 10^{-3}$.

Сорбционную способность природных биополимеров оценивали на основе экспериментальных данных (табл. 1) и расчетных уравнений Фрейндлиха и Ленгмюра. Применимость уравнений определялись по соотношению экспериментальной и рассчитанной величин адсорбции. В зависимости от природы сорбента процесс адсорбции может подчиняться одному из уравнений [10–12].

Для нахождения констант уравнения Ленгмюра использовали графическую зависимость

Таблица 1

СВЯЗЫВАЮЩАЯ СПОСОБНОСТЬ ПВ ИЗ ЛИСТЬЕВ СМОРОДИНЫ ЧЕРНОЙ, ТРАВЫ ВЕРБЕЙНИКА ТОЧЕЧНОГО, СОЦВЕТИЙ ГАЙЛАРДИИ КРАСИВОЙ К ИОНАМ СВИНЦА (II)

t, мин	Количество ионов Pb ²⁺ , мг			Содержание ионов Pb ²⁺ , ммоль/л			% связывания ионов Pb ²⁺			K ₁ C, мг/г		
	ПВ _{см}	ПВ _{вр}	ПВ _{гл}	ПВ _{см}	ПВ _{вр}	ПВ _{гл}	ПВ _{см}	ПВ _{вр}	ПВ _{гл}	ПВ _{см}	ПВ _{вр}	ПВ _{гл}
0	82,9	82,9	82,9	40,0	40,0	40,0	–	–	–	–	–	–
10	26,9	12,4	10,4	13,0	6,0	5,0	67,6	85,0	87,5	560,1	704,3	725,0
20	25,4	8,3	6,5	12,5	4,0	3,5	68,8	90,0	91,3	579,3	745,7	761,5
30	24,9	8,3	6,2	12,0	4,0	3,0	70,0	90,0	92,5	580,3	745,7	761,5
40	23,0	6,2	4,1	11,0	3,0	2,0	72,5	92,5	95,0	599,1	761,5	787,9
60	23,0	6,2	4,1	11,0	3,0	40,0	72,5	92,5	95,0	599,1	761,5	787,9

Примечание: ПВ_{см} – пектиновые вещества, выделенные из листьев смородины черной; ПВ_{вр} – пектиновые вещества, выделенные из травы вербейника точечного; ПВ_{гл} – пектиновые вещества, выделенные из соцветий гайлардии красивой

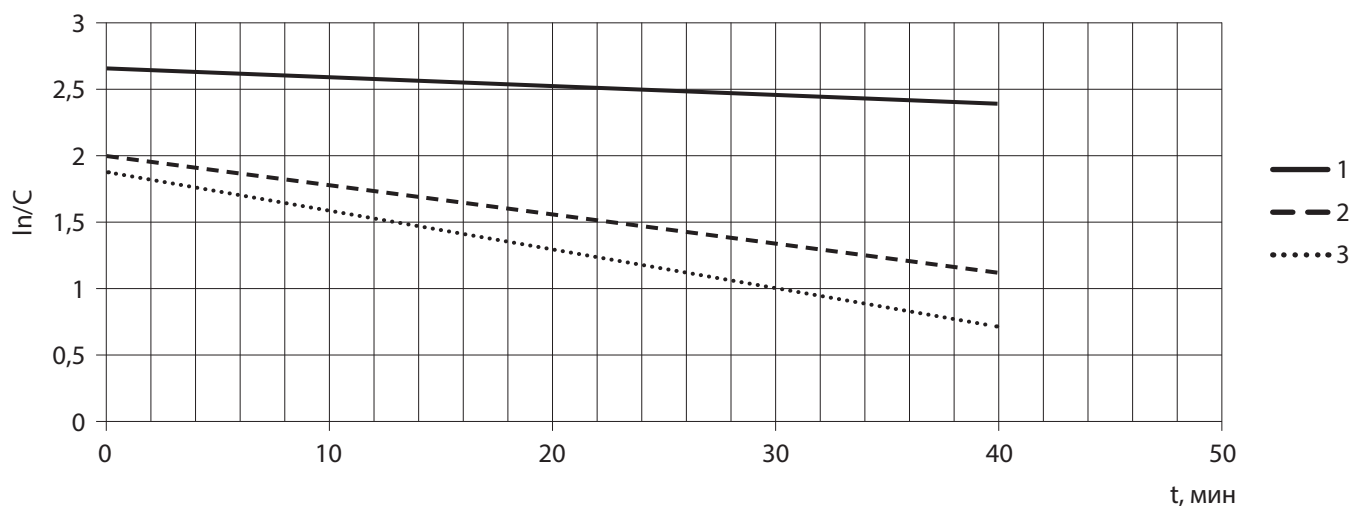


РИС. 1. Зависимость \ln/C от t для реакции I порядка (1 – ПВ, выделенные из листьев смородины черной; 2 – ПВ, выделенные из соцветий гайлардии красивой; 3 – ПВ, выделенные из травы вербейника точечного)

$1/A$ от $1/\Delta C$ (рис. 2). Отрезок, отсекаемый прямой от оси ординат $1/C$, соответствует величине $1/A$. Коэффициент b численно равен концентрации, при которой адсорбция составляет половину предельной. Его величину находили, проведя дополнительные построения. Найденные величины составили для адсорбции ионов Pb^{2+} на ПВ: из листьев смородины $A = 40,3$; $b = 32,3$; из травы вербейника $A = 55,8$; $b = 28,6$; из ПВ соцветий гайлардии $A = 35,9$; $b = 27,8$.

Константа адсорбционного равновесия b зависит от сродства адсорбата к адсорбен-

ту [10,12]. Это сродство выражено тем больше, чем больше величина константы. У ПВ из соцветий гайлардии она составила 40,3, при этом процент связывающей способности составил 95%.

Величины констант находили по графической зависимости $\lg A$ от $\lg \Delta C$ и экстраполяции до пересечения с осью ординат. Отрезок, отсекаемый от оси ординат, равен $\lg K$, а тангенс угла наклона к оси абсцисс равен $1/n$ (рис. 2).

Найденные коэффициенты составили для адсорбции ионов Pb^{2+} на ПВ: из травы вербей-

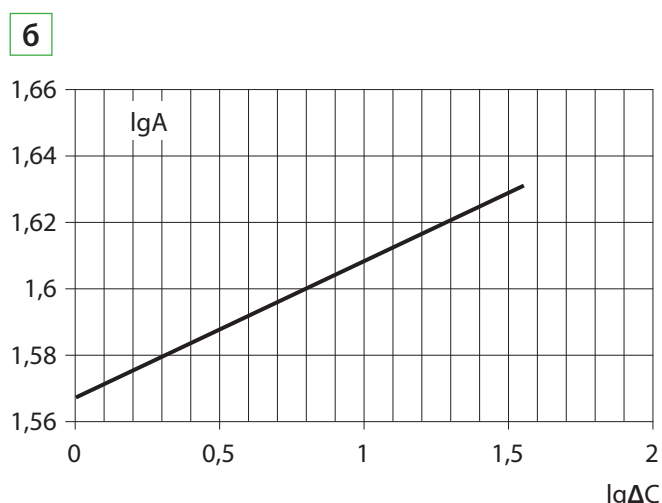
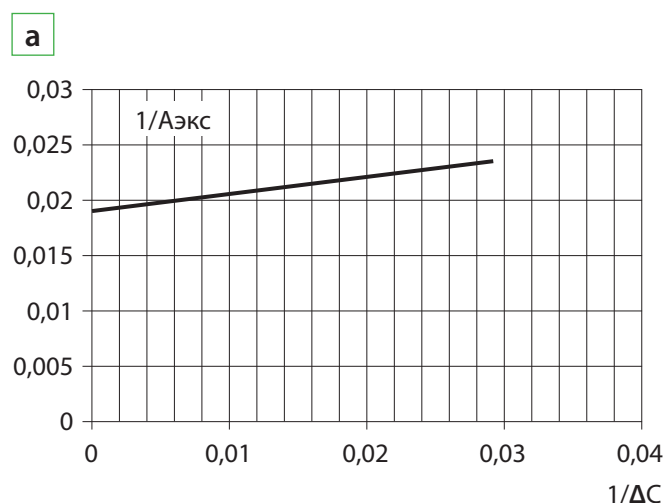


РИС. 2. Изотермы адсорбции ионов свинца ПВ травы вербейника точечного: а) в координатах линейной формы уравнения Ленгмюра; б) в логарифмических координатах уравнения Фрейндлиха

ника точечного $K = 20,4$; $1/n = 0,43$; из соцветий гайлардии красивой $K = 23,98$, $1/n = 0,90$.

Константа K зависит от коэффициента диффузии и размера адсорбирующей поверхности сорбента. Судя по наибольшей величине $K = 39,8$ для ПВ из соцветий гайлардии, мы снова наблюдали коррелирующую зависимость от его связывающей способности по отношению к ионам Pb^{2+} (95%).

Чем быстрее достигается предел насыщения поверхности сорбента, тем больше величина K . В нашем случае K возростала от 29,38 до 39,8 в исследуемых образцах. При этом

увеличивалась и сорбционная способность – от 72,5% до 95%.

Сравнительные данные расчетных и экспериментальных величин адсорбции приведены в табл. 2.

Из данных табл. 2 следует, что функциональная зависимость сорбционной способности у всех ПВ в большей степени подчиняется уравнению Ленгмюра. Применимость модели Ленгмюра указывает на мономолекулярность адсорбции ПВ на активных центрах поверхности сорбента и свидетельствует о ее возможной однородности.

Таблица 2

СООТНОШЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ВЕЛИЧИНЫ АДСОРБЦИИ ИОНОВ Pb^{2+} НА ПВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ РАСТИТЕЛЬНОГО СЫРЬЯ

t , мин	ΔC , моль/л	$A_{\text{эксп}}$, ммоль/г	$A_{\text{Л}}$, ммоль/г	$A_{\text{Ф}}$, моль/г	$A_{\text{эксп}}/A_{\text{Л}}$	$A_{\text{эксп}}/A_{\text{Ф}}$
ПВ листьев смородины черной						
10	27,0	32,4	18,2	695,3	1,7	0,047
20	27,5	33,0	18,4	707,6	1,8	0,047
30	28,0	33,6	18,6	719,9	1,8	0,047
40	29,0	34,8	18,9	744,6	1,8	0,047
Средние величины					1,8	0,047
ПВ травы вербейника точечного						
10	34,0	40,8	26,1	502,6	1,6	0,08
20	35,5	42,6	26,7	519,0	1,6	0,08
30	36,0	43,2	26,9	524,4	1,6	0,08
40	37,0	44,4	27,3	535,1	1,6	0,08
Средние величины					1,6	0,08
ПВ соцветий гайлардии красивой						
10	35,0	42,0	27,3	244,0	1,5	0,17
20	36,5	43,8	27,9	249,2	1,6	0,18
30	37,0	44,4	28,1	251,0	1,6	0,18
40	38,0	45,6	28,5	254,4	1,6	0,18
Средние величины					1,57	0,18

Механизм адсорбции сложен, что подтверждается отклонениями экспериментальных данных от теоретически рассчитанных. Возможно, это объясняется поверхностью адсорбентов, которая геометрически, химически и энергетически неоднородна. Поэтому и скорость адсорбции на разных участках поверхности неодинакова.

Анализ полученных данных позволяет сделать вывод о возможности использования ПВ, полученных из растительного сырья, для связывания ионов свинца (II) и в качестве природных детоксикантов.

ВЫВОДЫ

1. Используются сорбционные свойства ПВ, полученных из листьев смородины черной, травы вербейника точечного, соцветий гайлардии красивой, по отношению к ионам свинца (II).

2. Показано, что комплексообразование протекает по кинетическому механизму I порядка.

3. Установлено, что степень извлечения ионов Pb^{2+} ПВ из растительного сырья для ПВ соцветий гайлардии красивой составляет 95,1%, для ПВ травы вербейника точечного – 91,9%, для ПВ листьев смородины черной – 72,3%.

4. Полученные экспериментальные данные позволяют использовать ПВ, полученные из растительного сырья, для извлечения ионов свинца из водных растворов различной природы.

продукты питания: ресурсосберегающие технологии переработки сельскохозяйственного сырья, гигиенические аспекты и безопасность: материалы междунар. науч.-практ. конф. / КубГАУ. – Краснодар, 2009: 222–224.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Кондратенко В.В., Кондратенко Т.Ю. Проявление сорбционных свойств пектиновыми веществами в составе функциональных продуктов питания / Функциональные

2. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. 2003; 37(5): 28–32.

3. Aleeva S.V., Lepilova O.V., Koksharov S.A. Revealing the Regularities of Sorption Binding of Cadmium Ions by Pectin Substances from Aqueous Solutions // Prot. Met. Phys. Chem. Surf. 2021; 57: 37–44. DOI: <https://doi.org/10.1134/S2070205121010032>

4. Бабкин В.А., Малков Ю.А., Медведева Е.Н., Трофимова Н.Н., Иванова Н.В. Экологически безопасная технология производства полисахаридов из отходов лесозаготовок и лесопиления для медицины, пищевой промышленности и сельского хозяйства // Российский химический журнал. 2011; 55(1): 10–16.

5. Аджахметова С.Л., Мыкоц Л.П., Степанова Н. Н, Червонная Н.М. Изучение реологических свойств растворов пектиновых веществ, полученных из растительного сырья // Медико-фармацевтический журнал «Пульс». 2020; 22(6): 88–92. DOI: <http://dx.doi.org/10.26787/nydha-2686-6838-2020-22-6-88-9>

6. Червонная Н.М., Аджахметова С.Л., Поздняков Д.И., Папаяни О.И., Туховская Н.А., Оганесян С.О. Химический состав и биологическая активность некоторых представителей семейств Asteraceae, Primulaceae, Grossulariaceae и Rosaceae // Международный научно-исследовательский журнал. 2020; 11(101). Часть 1: 179–184. DOI: 10.23670/IRJ.2020.101.11.032

7. Кочетков Н.К. Химия биологически активных соединений / Н.К. Кочетков. – М., 1970. – 631 с.

8. Бек М. Химия реакций комплексообразования. – М.: Мир. 1973. – 879 с.
9. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. – М.: Высшая школа, 2006. – 444 с.
10. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. – М.: Мир, 1980. – 662 с.
11. Куличенко Е.О., Мыкоц Л.П., Туховская Н.А., Лига́й Л.В., Андреева О.А., Оганесян Э.Т. Изучение адсорбционных и кинетических характеристик природных сорбентов по отношению к катионам свинца (II) // Химия растительного сырья. 2019; 3: 335–344. DOI: <https://doi.org/10.14258/jcprm.2019034595>
12. Аджиахметова С.Л., Мыкоц Л.П., Червонная Н.М., Харченко И.И., Туховская Н.А., Оганесян Э.Т. Изучение процесса адсорбции пектиновых веществ листьев крыжовника отклоненного на границе двух фаз // Фармация. – 2018; 67(8): 37–43.

THE PARTICULARITIES OF SORPTION OF LEAD (II) IONS BY PECTIN SUBSTANCES OBTAINED FROM PLANT RAW MATERIALS

L.P. Mykots, S.L. Adzhiakhmetova, N.M. Chervonnaya, N.A. Tukhovskaya, N.N. Stepanova, E.T. Oganesyán

Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute, branch of the Volgograd State Medical University, Pyatigorsk, Russia

*The study of pectin substances (PS) isolated from the leaves of *Ribes nigrum*, grass of *Lysimachia punctata*, and inflorescences of *Gaillardia pulchella* showed that for all PS samples, complexation proceeds according to a first-order reaction. The rate constants for PS from different plants were: $8,9 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (PS of leaves of *Ribes nigrum*); $26,3 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (PS of grass of *Lysimachia punctata*); $27,8 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$ (PS of inflorescences of *Gaillardia pulchella*). The study of the sorption capacity of polysaccharides showed the presence of a high binding ability of Pb^{2+} ions after 40 minutes: PS of inflorescences of *Gaillardia pulchella* – 95,1%; PS of grass of *Lysimachia punctata* – 91,9%; PS of leaves of *Ribes nigrum* – 72,3%. Calculation of the experimental value of adsorption according to the equations of Langmuir, Freundlich made it possible to reveal the ratio of these values. The results indicate that the sorption process for PS from all samples of plant raw materials is more obeying the Langmuir equation. The high sorption capacity of the studied PS in relation to lead ions makes it possible to consider them as effective natural detoxicants. Further study of the physicochemical properties of PS – for example, the effect of amino acids on the binding properties of PS, the effect of PS on the therapeutic effect – in the development of combined drugs, etc., will make it possible to assess the possibility of their biomedical application.*

Keywords: pectin substances, the leaves of *Ribes nigrum*, the grass of *Lysimachia punctata*, the inflorescences of *Gaillardia pulchella*, complex-forming ability