УДК [582.971.1.: 581.47]:547.458.88-183:546.81

ИЗУЧЕНИЕ СОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ ПЕКТИНА, ВЫДЕЛЕННОГО ИЗ ПЛОДОВ КАЛИНЫ ОБЫКНОВЕННОЙ, ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ СВИНЦА

Мыкоц Л.П., Романцова Н.А., Гущина А.В.

Пятигорский филиал ГБОУ ВПО «Волгоградский государственный медицинский университет» Минздрава России, Пятигорск, e-mail:gushina1991@bk.ru

В работе проведено исследование пектина, выделенного из свежих плодов калины обыкновенной на сорбционную способность по отношению к ионам свинца, а также влияние температуры на сорбционную емкость. Максимальная степень извлечения свинца пектином составила 29,2 % от исходной концентрации ионов свинца в течение 1 часа, а сорбционный процесс лучше описывается уравнением Ленгмюра. Сорбционные свойства немного уменьшаются при замораживании (на 4,2 % при $t = -18$ °C), более значительно уменьшаются при термической обработке (на 6,3 % при $t = +100$ °C в течение часа). Таким образом, пектин, выделенный из свежих плодов калины обыкновенной, может быть рекомендован в качестве детоксиканта, что предполагает разработку лекарственной формы на его основе, но без применения термической обработки и консервирования холодом.

Ключевые слова: калина обыкновенная, пектин, сорбционная способность, изотерма адсорбции Ленгмюра

RESEARCH OF THE PECTIN ISOLATED FROM FRESH FRUITS OF CRANBERRY HIGH FOR SORPTION ABILITY IN RELATION TO ION OF LEAD

Mykots L.P., Romantsova N.A., Gushchina A.V.

Pyatigorsk branch of Volgograd State Medical University, Pyatigorsk, e-mail:gushina1991@bk.ru

Research of the pectin isolated from fresh fruits of cranberry high for sorption ability in relation to ion of lead, and also influence of temperature on sorption capacity have been conducted in the work. The maximum extent of extraction of lead by pectin made 29,2 % from initial concentration of ions of lead within one hour, and sorption process is better described by Langmuir's equation. Sorption properties decrease when freezing (by 4,2 % at $T = -18$ °C), more considerably decrease at heat treatment (by 4,2 % at $T = 100$ °C within an hour). Thus, pectin isolated of fresh fruits of cranberry high, can be recommended as a detoxicant that assumes development of a medicinal form on his basis, but without application of heat treatment and conservation by cold.

Keywords: cranberry high, pectin, sorption ability, isotherm of adsorption of Langmuir

Одним из ценных компонентов лекарственных растений, обладающим сорбционными свойствами по отношению к ионам тяжелых металлов, является пектин. Содержание пектинов в различных растениях колеблется в широких пределах: от 0,1–0,5 до 50 %. По качественным показателям наиболее ценным пектинсодержащим сырьем является свежее растительное сырье.

Целью настоящих исследований явилось изучение кинетики и сорбционной способности пектина, выделенного из свежих плодов калины, in vitro по отношению к ионам свинца, а также влияние температуры на его сорбционную емкость.

Известно, что свинец как тяжелый металл связывается с карбоксильными, фосфатными группами биомолекул. При этом он снижает активность ферментов и, купируя метаболические процессы, вызывает сильную интоксикацию организма [1]. Установлено, что кроме физической адсорбции катионов активными центрами пектина, происходит и хемосорбция – образование комплексных соединений пектата свинца [3].

Сорбционная емкость выражается количеством ионов тяжелого металла, связывающихся с 1 г пектина. Количество связавшихся ионов определяли по разнице между вносимым и остаточным количеством ионов свинца.

При обработке пектина стандартным раствором свинца ацетата образующийся рыхлый осадок свинца пектината отфильтровывали, а в фильтрате определяли содержание ионов свинца.

Определение ионов свинца в фильтрате проводили титрованием стандартным раствором трилона Б (0,01 М раствором натрия эдетата) в среде ацетатного буферного раствора в присутствии ксиленолового оранжевого до перехода красной окраски в лимонно-желтую [4].

Анализируемый раствор разбавляли водой очищенной до метки в колбе на 100 мл. Для анализа отбирали аликвоту раствора (10 мл) в колбу для титрования, приливали 10 мл ацетатного буферного раствора, разбавляли водой очищенной до 100 мл, добавляли индикатор и титровали [2].

Расчет массы свинца в исследуемом растворе проводили по формуле:

$$g^{2+}_{Pb},\ \text{мг / г} = \frac{V \cdot N \cdot Э^{2+}_{Pb}}{1000} \cdot \frac{100}{10} \cdot 1000,$$

где N – нормальная концентрация раствора трилона Б; V – объем раствора трилона Б,

израсходованный на титрование, мл; $Э_{Pb}^{2+}$ – молярная эквивалентная масса ионов свинца, моль/л.

В реакции образования пектинатов металлов участвуют два вещества. Чтобы учесть изменение концентрации одного из реагирующих веществ (ионов металла) при минимальном влиянии концентрации другого вещества (пектина), использовали метод изолирования Оствальда [2].

Согласно этому методу, реакция проводится с избытком одного из реагентов (пектина), и тогда скорость сорбции пропорциональна концентрации другого реагента, взятого в недостатке (ионы металла).

Адсорбционная способность сорбента может быть оценена на основе экспериментальных данных по величине адсорбции.

Расчет величины адсорбции проводили согласно зависимости:

$$A = \frac{\left(C_0 - C_{равн}\right)\cdot V}{m},$$

где C_0, $C_{равн}$ – исходная(начальная) и равновесная концентрации ионов свинца, ммоль/л; V – объем раствора, л; m – масса навески сорбента, г.

Теоретически адсорбционная способность может быть описана уравнениями Фрейндлиха (Аф) и Ленгмюра (Ал), в зависимости от природы адсорбента подчиняется тому или другому.

Уравнение Фрейндлиха удобнее использовать в логарифмической форме:

$$\ln\frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n}\cdot\ln C,$$

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

Константа K зависит от природы адсорбента и адсорбата, колеблется в широких пределах. $1/n$ – адсорбционный показатель, зависящий от природы адсорбата.

Величины констант находили по логарифмической зависимости:

$$\ln\frac{x}{m} = f\left(\ln\Delta C\right).$$

Уравнение Ленгмюра:

$$A = \frac{A\infty\cdot C}{b + C},$$

где A∞; b – константы; C – равновесная концентрация.

Для нахождения констант использовали графическую зависимость $1/A = f(1/\Delta C)$.

Константа A∞ представляет собой предельную емкость адсорбента и зависит от размеров молекул сорбента. Константа равновесия адсорбционного процесса «b» зависит от сродства адсорбата к адсорбенту [5]. Чем она больше, тем сильнее выражено это сродство.

Изменение концентрации ионов свинца от времени сорбции в водной фазе растворов при контакте с пектином отражено в табл. 1.

Таблица 1

Изменение концентрации ионов свинца в водной фазе растворов

Время, мин	Объем раствора трилона Б	Количество ионов свинца, мг/г	Концентрация ионов свинца в растворе, ммоль/л	Процент связывания ионов свинца, %	Комплексообразующая способность, мг/г
0 (станд. ра-р)	4,8	99,5	48	–	–
10	3,7	76,7	37	22,9	152
20	3,6	79,6	36	25	166
30	3,5	72,5	35	27	180
40	3,4	70,4	34	29,2	194
50	3,4	70,4	34	29,2	194
60	3,4	70,4	34	29,2	194
60 (t = –18 °C)	3,6	74,6	36	25	166
60 (t = +100 °C)	3,7	76,7	37	22,9	157

В течение 1 часа максимальное извлечение ионов свинца пектином составило 29,2 % от равновесной концентрации, что в пересчете на 1 сорбента равно 70,4 мг ионов свинца.

Адсорбционная способность теоретически описана по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра. Величины констант уравнений находили по соответствующим графическим зависимостям (рис. 1, 2).

Коэффициенты уравнения Фрейндлиха, найденные по графической зависимости $\ln\frac{x}{m} = f\left(\ln\Delta C\right)$.: К = 2,459 $1/n$ = 0,727.

Таблица 2

Результаты определения экспериментальной величины адсорбции

t, мин	С ммоль/л Pb^{2+}	ΔС	Аэ	ln Δ*C*	ln Аэ	1/Δ*C*	1/Аэ
0	48	–	–	–	–	–	–
10	37	11	7,3	2,4	1,99	0,09	0,137
20	36	12	8	2,48	2,08	0,083	0,125
30	35	13	8,7	2,56	2,16	0,077	0,115
40	34	14	9,3	2,64	2,23	0,071	0,107

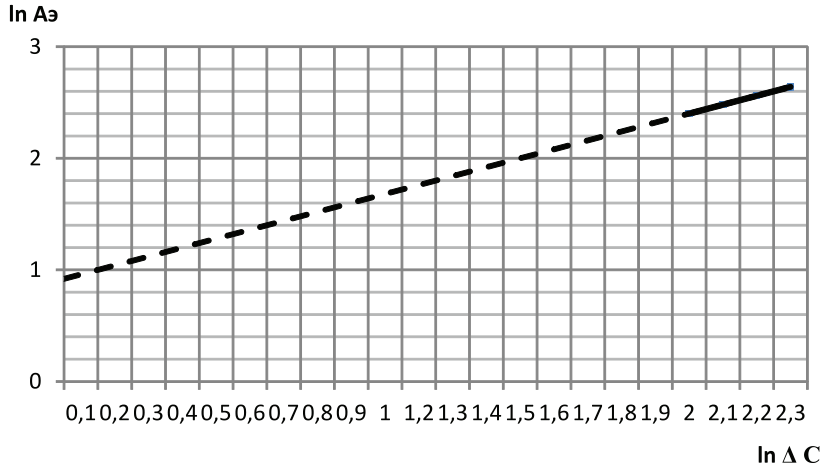

Рис. 1. Преобразованная изотерма сорбции ионов свинца пектином по Фрейндлиху

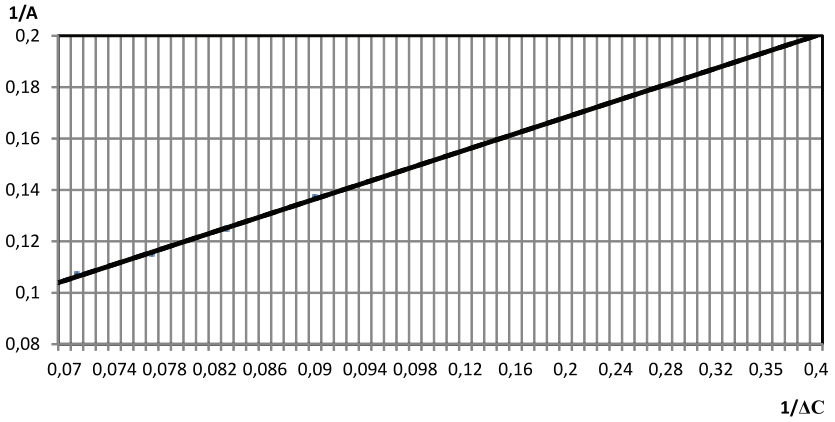

Рис. 2. Преобразованная изотерма сорбции ионов свинца пектином по Ленгмюру

Коэффициенты уравнения Ленгмюра, найденные по графической зависимости $1/A = f(1/\Delta C)$: $A\infty = 10$, $b = 2{,}5$.

В табл. 3 приведены найденные экспериментальные и расчетные величины адсорбции ионов свинца пектином.

На рис. 3 представлены соответствующие изотермы.

По характеру изученных изотерм и данным таблицы 4 можно сделать вывод, что процесс сорбции ионов металла данным пектином лучше описывается уравнением Ленгмюра. Можно предположить, что поверхность сорбента гладкая и количество активных центров достаточно для адсорбции ионов Pb^{2+}. Уравнение Фрейндлиха менее точно описывает процесс.

Изучили влияние температуры на сорбционные свойства пектинов. Исследования показали, что процент связывания ионов свинца пектином уменьшился на 4,2 % при замораживании ($t = -18$ °C) и на 6,3 % – при термической обработке в течение часа ($t = +100$ °C) относительно той же величины при комнатной температуре (см. табл. 1).

Таблица 3

Аэ	Аф	Ал	Аэ/Аф	Аэ/Ал
7,3	14,05	8,15	0,52	0,89
8	14,97	8,27	0,53	0,97
8,7	15,87	8,39	0,55	1,04
9,3	16,75	8,48	0,56	1,09
Среднее	–	–	0,54	0,99

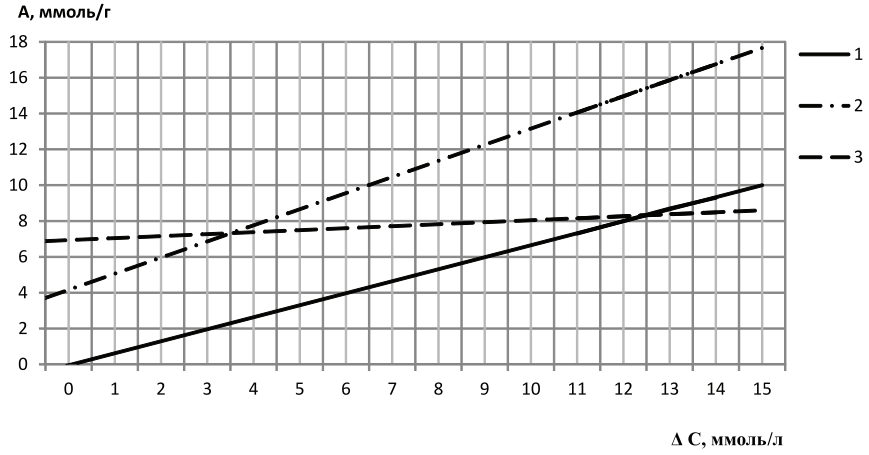

Рис. 3. Изотермы сорбции ионов свинца пектином из калины обыкновенной: 1 – экспериментальная; 2 и 3 – расчетные по уравнениям Фрейндлиха и Ленгмюра соответственно

В ходе исследования выявлена комплексообразующая способность пектина по отношению к ионам свинца. Максимальная степень извлечения оставила 29,2% от исходной концентрации ионов свинца в течение 1 часа, а сорбционный процесс лучше описывается уравнением Ленгмюра. Сорбционные свойства немного уменьшаются при замораживании, более значительно уменьшаются при термической обработке.

Таким образом, пектин, выделенный из свежих плодов калины обыкновенной, может быть рекомендован в качестве детоксиканта, что предполагает разработку лекарственной формы на его основе, но без применения термической обработки и консервирования холодом.

Список литературы

1. Агаджанян Н.А. Химические элементы в среде обитания и экологический портрет человека. – М., 2001. – 250 с.

2. Денисов Е.Т. Кинетика гомогенных химических реакций. – М., 1978. – 368 с.

3. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Хим.-фарм. журн. – 2003. – Т. 37, – № 5. – С. 28–32.

4. Нилина В.В. Пектин. Методы контроля в пектиновом производстве. – Киев, 1992. – 180 с.

5. Фролов Ю.Г. Поверхностные явления и дисперсные системы. – М., 1982. – 400 с.

References

1. Agadzhanyan N.A. Chemical elements in habitat and an ecological portrait of the person. Moscow, 2001. 250 p.

2. Denisov E.T. Kinetics of homogeneous chemical reactions. Moscow, 1978. 368 p.

3. Reshetnikov V.I. Assessment of the adsorptive ability of enterosorbents and their medicinal forms. Chemical and pharmaceutical magazine, 2003, Vol. 37, no. 5, p. 28–32.

4. Nilin V.V. Pectin. Control methods in the production of pectin. Kyiv, 1992, 180 p.

5. Frolov Y.G. Surface phenomena and disperse systems. Moscow, 1982. 400 p.

Рецензенты:

Коновалов Д.А., д.фарм.н., профессор, заместитель директора по науке Пятигорского филиала ГБОУ ВПО Волг ГМУ Минздрава России, г. Пятигорск;

Компанцев В.А., д.фарм.н., профессор, заведующий кафедрой неорганической химии Пятигорского филиала ГБОУ ВПО Волг ГМУ Минздрава России, г. Пятигорск.

Работа поступила в редакцию 04.02.2013.