

УДК 541.183

Картель М. Т., Купчик Л. А., Марданенко В. К., Стрелко В. В.

СОРБЦІЯ ІОНІВ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ПЕКТИНАМИ ТА ПЕКТИНОВІСНИМ КОМПОЗИЦІЙНИМ ПРЕПАРАТОМ "ПЕКТОПАЛ"

У статті наводиться кількісна характеристика комплексоутворювальної здатності різних за походженням пектинів та пектиновмісного препарату "Пектопал" щодо іонів важких металів. Показано, що здатність пектинів зв'язувати іони важких металів може бути підсилена домішками глинистого матеріалу — палігорскіту.

Проблеми захисту організму від впливу навколишнього середовища, забрудненого техногенними чинниками (пестицидами, хлорорганічними сполуками, середньо- та довгоіснуючими радіонуклідами, важкими металами тощо), стають дедалі актуальнішими для України [1]. Серед адсорбентів-детоксикантів, здатних виводити шкідливі речовини з організму, на особливу увагу заслуговують пектини як нешкідливі харчові домішки або компоненти фармацевтичних препаратів.

Так, в ряді наукових праць містяться рекомендації щодо використання чистих пектинів або пектиновмісних композицій для адсорбції іонів важких металів [2–4]. Разом з тим в літературі поки що недостатньо даних про кількісні характеристики ефективної сорбції таких іонів, що ускладнює їх правильне дозування та тактику використання в профілактичних та лікувальних цілях. Крім того, суттєвим є той факт, що ентеральні середовища організму містять іони Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} та інші, які можуть в значній мірі впливати на селективність пектинів до цільових іонів.

Нами досліджена сорбційна здатність кількох типів промислових пектинів (яблучного {A}, буякового {B}, цитрусового {C}) та пектиновмісного сорбенту "Пектопал", до складу якого входить крім цитрусового пектину модифікований глинистий мінерал — палігорскіт. Цей композиційний препарат, що проходить нині клінічні випробування, запропоновано нами для лікування екологічно залежних захворювань, викликаних гострими або хронічними отруєннями важкими металами та радіоцезієм.

Сорбційні досліди були виконані в статичних умовах: наважку сорбенту (0,5 г) вносили в 100 мл водного розчину відповідної солі важкого металу з різними початковими концентраціями (0,1 — 10 мМ/л), які готували на стандартному сольовому фоні (розчині Рінгера). Після безперервного перемішування протягом 4 год. суспензію фільтрували. Початкову та рівноважну концентрацію іонів важ-

ких металів визначали методом атомно-абсорбційної спектроскопії (автоматичний аналізатор фірми "Varian", США).

Селективність сорбентів оцінювали за значеннями комплексоутворювальної здатності (КЗ, %) та коефіцієнтами розподілення (K_d , мл/г), що визначались із співвідношень:

$$KЗ = (1 - C_p / C_0) \times 100,$$

$$K_d = (C_0 / C_p - 1) \times V/m,$$

де C_p та C_0 — відповідно рівноважна та початкова концентрації іонів металів у розчині; V — об'єм розчину; m — маса сорбенту.

Дані про комплексоутворювальну здатність різних пектинів та препарату "Пектопал" наведені в табл. 1.

Отримані результати свідчать, що здатність пектинів зв'язувати іони важких металів з концентрованих розчинів (10 мМ/л) є досить низькою і, як правило, не перевищує 50 % (крім кобальту). У більш розведених розчинах (1 мМ/л) ця величина зростає. Особливо це характерно для свинцю, міді та нікелю. Комплексоутворювальна здатність інших іонів металів (кобальту, цинку та кадмію) фактично лишається на тому ж рівні чи навіть зменшується.

У випадку композиційного препарату "Пектопал" комплексоутворювальна здатність тільки для міді та цинку становить менше 50 % у розчинах з вихідною концентрацією 10 мМ/л. У випадку менших концентрацій комплексоутворювальна здатність для всіх іонів значно збільшується і досягає 69 % для нікелю та 91 % для свинцю. Це може бути пояснено тим, що мінеральна компонента "Пектопалу" посилює здатність пектину зв'язувати важкі метали і утворювати з ними нерозчинні осад.

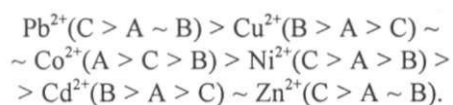
У табл. 2 наведено значення коефіцієнтів розподілення K_d для систем "пектин — розчин важкого металу" за стандартних умов ($C_p = 1$ мМ/л) та при концентраціях, що відповідають фізіологічній нормі в організмі людини [7].

Таблиця 1. Комплексоутворювальна здатність пектинів та "Пектопалу" щодо іонів важких металів

Іон металу	Вихідна концентрація (С ⁰)/мМ/л	Комплексоутворювальна здатність (КЗ)/%			
		Яблучний пектин	Буяковий пектин	Цитрусовий пектин	Пектопал
Ni ²⁺	10	38,5	43,0	39,0	50,0
	1	48,0	53,5	52,5	69,0
Co ²⁺	10	50,5	52,0	68,0	54,5
	1	48,5	48,5	50,5	70,0
Cu ²⁺	10	36,0	45,5	30,5	38,0
	1	73,0	83,5	68,0	70,0
Zn ²⁺	10	31,0	30,5	30,5	45,5
	1	23,0	22,0	24,0	75,0
Cd ²⁺	10	48,0	40,5	22,5	74,5
	1	16,5	48,5	23,5	77,0
Pb ²⁺	10	44,5	32,0	38,5	79,5
	1	85,5	95,5	88,5	91,0

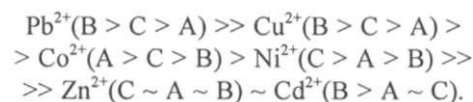
Аналіз отриманих результатів дозволяє порівнювати здатність різних пектинів зв'язувати іони важких металів. Можна бачити, що за стандартних умов спорідненість різних типів пектинів до іонів металів мало чим відрізняється. Максимальні величини K_d зафіксовані для яблучного пектину за кобальтом, для буякового пектину за міддю та кадмієм та для цитрусового пектину за нікелем, цинком та свинцем.

Ряди селективності пектинів стосовно іонів важких металів можуть бути представлені таким чином:

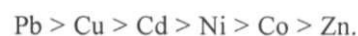


Слід зазначити, що до цього часу не існує єдиної думки стосовно механізму взаємодії пектинів з іонами металів. Якій процес може бути пояснено утворенням пектатів — сполук іонів металів з гідроксильними групами поліцукридної матриці (олігомеру галактози) та карбоксильними групами галактуронової кислоти (продукту окиснення поліцукриду). Сполуки типу пектатів можуть мати як іонообмінну, так і комплексоутворювальну природу. Співвідношення цих складових залежить від походження пектину (сировини, технології виготовлення тощо), типу іону та умов взаємодії (концентрації, рН середовища, мультикомпонентності розчину, наявності розчинних комплексонів і т. п.).

Порівнюючи коефіцієнти розподілення концентрацій, що відповідають фізіологічно допустимому вмісту важких металів в організмі, можна визначити, що найбільшу селективність пектини мають до свинцю, міді та кобальту, а найнижчу до нікелю. У випадку цинку та кадмію селективність низька. Найбільшу комплексоутворювальну здатність щодо свинцю та міді має буяковий пектин, кобальту — яблучний пектин, нікелю — цитрусовий. Таким чином, ряди селективності фізіологічних концентрацій мають вигляд:



При сорбції іонів важких металів препаратом "Пектопал" маємо дещо змінену картину. Ряди селективності як для стандартних умов, так і для фізіологічних концентрацій ідентичні і мають вигляд:



Таблиця 2. Коефіцієнти розподілення при сорбції іонів важких металів пектинами та "Пектопалом"

Іон металу	Рівноважна концентрація (С _p)/мМ/л	Коефіцієнт розподілення (K _d) мл/г			
		Яблучний пектин	Буяковий пектин	Цитрусовий пектин	Пектопал
Ni ²⁺	1	1,8 • 10 ²	1,6 • 10 ²	2,0 • 10 ²	5,0 • 10 ²
	10 ⁻²	2,0 • 10 ²	1,2 • 10 ²	3,2 • 10 ²	1,7 • 10 ³
Co ²⁺	1	4,1 • 10 ²	2,2 • 10 ²	3,5 • 10 ²	4,5 • 10 ²
	10 ⁻²	3,1 • 10 ³	2,6 • 10 ²	8,7 • 10 ²	1,3 • 10 ³
Cu ²⁺	1	3,0 • 10 ²	4,4 • 10 ²	2,6 • 10 ²	6,2 • 10 ²
	10 ⁻²	2,9 • 10 ³	4,7 • 10 ³	3,1 • 10 ³	4,2 • 10 ³
Zn ²⁺	1	0,7 • 10 ²	0,6 • 10 ²	0,7 • 10 ²	3,9 • 10 ²
	10 ⁻²	0,3 • 10 ²	0,2 • 10 ²	0,4 • 10 ²	8,2 • 10 ²
Cd ²⁺	1	0,8 • 10 ²	1,5 • 10 ²	0,6 • 10 ²	6,1 • 10 ²
	10 ⁻⁴	< 0,1 • 10 ²	0,2 • 10 ²	< 0,1 • 10 ²	1,9 • 10 ³
Pb ²⁺	1	4,1 • 10 ²	4,0 • 10 ²	5,5 • 10 ²	6,5 • 10 ²
	10 ⁻³	1,2 • 10 ⁴	5,9 • 10 ⁴	4,1 • 10 ⁴	6,4 • 10 ⁴

Адсорбційна активність препарату порівняно з чистими пектинами значно вища. Коефіцієнти розподілення за стандартних умов досягають величини 10^3 мл/г, що на порядок вище, ніж для чистих пектинів. Так, для кадмію та цинку таке підвищення може свідчити про можливість додаткової преципітації пектатів у присутності мікрогетерогенної фази — часток палігорскіту.

Питання впливу глинистого мінералу-палігорскіту на зв'язувальну здатність пектинів заслуговує на спеціальну увагу (рис. 1).

Чистий палігорскіт має незначну селективність щодо іонів важких металів (K_d становить 30—50 мл/г). У композиційному препараті "Пектопал" йому відведена роль поглинача радіоактивних ізотопів цезію (K_d перевищує 10^4 мл/г) [5]. Позитивний вплив палігорскіту на зв'язування пектином іонів важких металів може бути зумовлений збільшенням кількості осаду внаслідок утворення комплексних сполук не тільки високомолекулярними, а й середньомолекулярними фракціями пектинів. Ефект підсилюється, мабуть, ще й колоїдно-хімічними властивостями глинистих мінералів коагулювати комплексні сполуки пектинів з металами з утворенням великих конгломератів. Це явище може бути пояснено електрокінетичними властивостями

глин та їх здатністю змінювати рН середовища (від кислої до нейтральної області) на межі розподілу мікрогетерогенної системи (суспензії).

Отримані результати вказують що застосування чистих пектинів з метою детоксикації водних середовищ, в тому числі і ентеральних середовищ організму, очевидно, не завжди виправдане, оскільки частина пектину в водних системах утворює істинний розчин. Тому для створення препаратів на основі пектинів доцільно використовувати спеціальну мінеральну домішку, зокрема, з глинистого мінералу. Селективність таких препаратів може бути набагато вищою, ніж чистих пектинів.

Таким чином, отримані кількісні характеристики сорбції іонів важких металів пектинами різного походження та "Пектопалом" дають можливість цілеспрямовано використовувати їх як харчові домішки та медичні препарати, призначені для видалення металів з організму. Здатність пектинів зв'язувати іони важких металів може бути підсилена домішками мінеральних компонентів, зокрема, глинистим матеріалом — палігорскітом. Буряковий та яблучний пектини, які можуть вироблятися в Україні в значних обсягах, можна успішно використовувати для зв'язування іонів важких металів, а особливо досить отруйних іонів свинцю та кадмію.

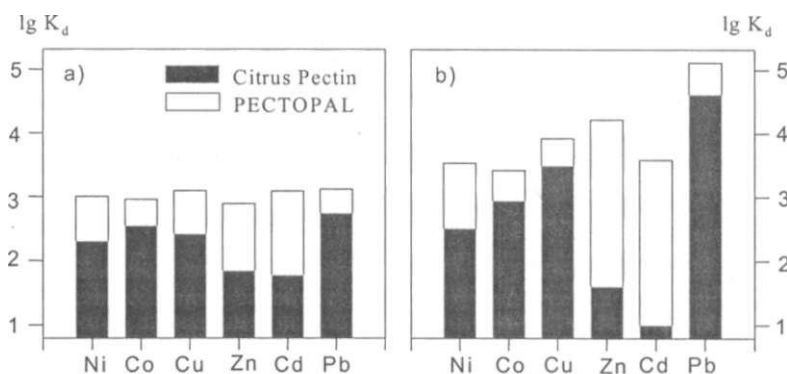


Рис. 1. Діаграми коефіцієнтів розподілення іонів важких металів для чистого цитрусового пектину та цитрусового пектину, що входить до "Пектопалу": а) стандартні умови ($CP = 1$ мМ/л); б) фізіологічні концентрації іонів

Национальный доклад Украины на конференции ООН по окружающей среде и развитию (Бразилия-92) // Евразия мониторинг.— 1992.— № 7.— С. 2—17.

Костенко Г. та ін. // Харчова та переробна промисловість.— 1992.— № 1.— С. 22.

Левченко В. Д., Тимонова Л. М. Пектин. Пектинопрофилактика.— Краснодар: Знание, 1992.

Трахтенберг И. М. // Врачебное дело.— 1992.— № 4.— С. 23.

5. Стрелко В. В., Картель М. Т. Наукові принципи розробки лікарських препаратів.— Харків: Основа, 1998.— С. 490.

6. Купчик Л., Картель М., Вейсов Б. // Харчова та переробна промисловість.— 1998.— № 4.— С. 27.

7. Хмелевский Ю. В., Усатенко О. К. Основные биохимические константы человеческого организма в норме и в патологии.— Киев: Здоровье, 1987.

8. Kartel M., Kupchik L., Veisov B. // Chemosphere.— 1999.— № 38.— P. 2591.

Kartel N. T., Kupchik L. A., Mardanenko V. K., Strelko V. V.

ADSORPTION OF HEAVY METAL IONS BY PECTIN'S AND PECTIN CONTAINING PREPARATION "PECTOPAL"

The outcomes quantitatively describing complexing ability of pectin's of various origin and pectin containing preparation "Pectopal" in relation to ions of heavy metals are indicated. Is shown that ability of pectin's in binding of heavy metal ions can be is amplified by the components of a clay mineral — palygorskite.

УДК 541.138

Тарасенко Ю. О., Зарубицька Л. І., Копил С. А.

ВІДНОВНА СОРБЦІЯ МІДІ НА СИНТЕТИЧНОМУ АКТИВНОМУ ВУГІЛЛІ

Досліджена сорбція та електрохімічний розряд іонів міді на синтетичних вуглецевих сорбентах. Встановлено, що відновна сорбція міді на активному вугіллі реалізується за відсутності кисню. Розряд іонів міді на вугільних електродах складається з послідовних стадій адсорбції та розряду.

Вилучення міді з розчинів активним вугіллям (АВ) становить суттєвий практичний інтерес для утилізації міді з промислових розчинів, очистки стічних вод, приготування міднених вугільних електродів киплячого шару, формування сорбентів-катализаторів в протигазній техніці, створення комбінованих мідно-вугільних редоксних систем глибокого знекиснення контурних вод електростанцій та багатьох інших задач. Крім того, дослідження взаємодії міді з АВ є важливим для розвитку теорії відновної сорбції (ВС) — самовільного електрохімічного відновлення іонів електропозитивних металів у процесі їх сорбції із розчинів на вуглецевих сорбентах [1].

У запропонованій статті представлено результати дослідження сорбції та електрохімічного розряду іонів міді на синтетичних вуглецевих сорбентах в модельних системах:

де A^{n+} — іони SO_4^{2-} або Cl^- , O_2 , H_2O , (1)

Вибір для дослідження системи (1) зумовлений рядом причин. АВ, особливо його синтетичні модифікації, як відомо, характеризується більш вираженими сорбційними, іонообмінними та відновними властивостями порівняно з технічними вуглецьми, а також підвищеною міцністю, що забезпечує його стабільну роботу та тривале використання. Мідь вибрана як модельний об'єкт, тому що електрохімічний "розряд-іонізації" міді проходить стадійно, зона "розряду-іонізації" лежить у досить вузькому інтервалі потенціалів (у межах електрохімічної стійкості води). Крім того, електрохімічні процеси з участю міді проходять без значної перенапруги.

Як об'єкт досліджень використовували синтетичне АВ сферичної грануляції типу СКН, отримане на основі вінілпіридинової іонообмінної смоли, із такими характеристиками: об'єм сорбційних пор за бензолем $\sim 0,7 \text{ см}^3/\text{г}$; питома поверхня за БЕТ $\sim 980 \text{ м}^2/\text{г}$. Активоване вугілля попередньо прожарювали в атмосфері аргону при 850°C . Окиснене вугілля (СКН⁰) обробляли СКН концентрова-