

ТЕСТИРОВАНИЕ СЕЛЕКТИВНОСТИ НЕКОТОРЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ, МОРСКИХ И ОЗЕРНЫХ ДОННЫХ ОТЛОЖЕНИЙ ПО ОРГАНИЧЕСКИМ КРАСИТЕЛЯМ РАЗЛИЧНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

© С.С.Ставицкая, В.М.Викарчук, Н.Н.Цыба, Н.Т.Картель, О.Н.Бакалинская

Институт сорбции и проблем эндозкологии НАН Украины, Киев

Поступило в Редакцию 30 марта 2006 г.

Изучена возможность сорбционного извлечения органических красителей различной молекулярной массы (от 100 до 700 а.е.м.) морскими и озерными донными отложениями.

Различные аспекты здоровья человека на современном этапе развития общества не могут рассматриваться в отрыве от экологического состояния окружающей среды. Загрязнение ее, ухудшение качества продуктов питания и питьевой воды, безусловно, вредят здоровью, поэтому необходима нейтрализация отрицательного влияния таких факторов на человека. Одним из способов нейтрализации является разработка препаратов и методов детоксикации организма человека, т.е. создание условий для его экологической чистоты, или внутренней экологии, – эндозкологии.

Одним из приоритетных направлений развития современной экологии является создание и внедрение методов оздоровления, основанных на выведении из организма человека ядовитых, балластных и потенциально вредных стойких органических загрязнителей экзо- и эндогенной природы с помощью сорбционных методов.

В настоящее время удалось разработать высокоэффективные медицинские адсорбенты на основе полимерных материалов, совместимых с биологической природой человека [1–3]. Практика показала, что в качестве эффективных сорбентов медицинского назначения могут быть использованы различные углеродные материалы [1–9]. Известны случаи использования активных углей в качестве аппликационных материалов для стабилизации роста опухолевых клеток [8], ускорения заживления раневой поверхности в результате инфекционных процессов, ожогов или обморожений [2, 8, 10].

В последнее время рынок аппликационных лечебных материалов, косметических средств вырос за счет использования для этих целей новых минеральных ресурсов Черного и Азовского морей – биологически активных дисперсных минералов и других составляющих донных отложений. Биологически активный органический компонент вместе с минеральной частью действительно дает уникальный природный ор-

гано-минеральный комплекс с потенциально возможными лечебными свойствами. Поэтому разработка новых отечественных композиций для лечебной практики и технологии их получения на основе природных отложений весьма актуальна и имеет практическую значимость.

Цель данной работы состояла в исследовании сорбционных свойств различных глинистых минералов, отобранных со дна Черного моря (с различных глубин – от 200 до ~2100 м), некоторых лиманов и озер, расположенных в южных районах Украины, по отношению к органическим загрязнителям экзо- и эндогенной природы.

Эффективность сорбционного извлечения органических загрязнителей в основном обусловлена соотношением между размером пор сорбентов и размером молекул субстрата. Показателем последнего может служить молекулярная масса (ММ) [10, 11].

Известно, что молекулярная масса токсичных органических веществ может варьироваться в широком интервале, от нескольких сотен до десятков тысяч единиц [12]. Поэтому для целенаправленного выбора эффективного в том или ином случае сорбента (энтеросорбента) необходимо иметь качественные характеристики его сорбционной активности (селективности) в зависимости от молекулярной массы органического загрязнителя.

Экспериментальная часть

Поскольку энтеросорбция чаще всего назначается при отравлениях органическими веществами с ММ до 1000, в качестве маркеров были выбраны органические красители, ММ которых варьировалась от 100 до 700.

Сорбционные опыты проводили в статических условиях на модельных водных растворах органических красителей: метиленового голубого, ММ=320; метилового оранжевого, ММ=327; метилового фиолетового, ММ=327; метилового фиолетового, ММ=327; метилового фиолетового, ММ=327.

вого, ММ=410; оранжево-желтого, ММ=450; бромкрезолового пурпурного, ММ=540; бромфенолового синего, ММ=670; конго красного, ММ=700, а также креатинина с ММ=113 и разной исходной концентрацией – от 0.1 до 1.5 г·л⁻¹. Соотношение жидкой и твердой фаз составляло 1:150. Исходные и равновесные концентрации красителей определяли фотоколориметрическим методом на приборе КФК-3 и на спектрофотометре СФ-16 (для креатинина).

В качестве энтеросорбционных препаратов были выбраны представители разных материалов: минеральные природного происхождения – палыгорскит и вермикулит, а также три образца донных осадков с различной удельной поверхностью $S_{уд}$, отобранных со дна Черного моря, его лимана и со дна озера (см. таблицу).

Пористая структура исследуемых донных осадков была изучена с помощью высокоскоростного газового анализатора NOVA 2200 E; найдены изотермы низкотемпературной сорбции–десорбции азота (при 77 К), кривые распределения объема пор исследуемых сорбентов по радиусам. С использованием разных методов расчета (MULTI POINT, BET, VJH и др.) при выбранном коэффициенте корреляции 0.999 были рассчитаны величины удельной поверхности по BET, поверхность микропор $S_{ми}$ и их объем $V_{ми}$, радиус пор r , Å.

На рис. 1, а представлены полученные изотермы адсорбции–десорбции A азота в виде зависимости A от P/P_s , на рис. 1, б – кривые интегрального распределения объема пор V по радиусам r для одного из образцов донных отложений. Из приведенных данных (см. таблицу, рис. 1) видно, что выбранные для исследования образцы лиманских илов, озерных и морских донных осадков являются микропористыми сорбентами с малым радиусом пор – около 20 Å, объемом микропор 0.01–0.08 см³·г⁻¹ и поверхностью $S_{ми}$, которая изменяется от 10 до 22 м²·г⁻¹. Удельная поверхность образцов изменялась от 11 до 36 м²·г⁻¹. На образцах с более развитой пористой структурой [13] – палыгорските и вермикулите исследовали сорбцию органических красителей большей молекулярной массы (конго красный и метиловый фиолетовый).

Полученные данные об очистке растворов от органических примесей сорбцией последних палыгорскитом представлены в виде изотерм на рис. 2, а, вермикулитом – рис. 2, б и донными осадками – рис. 3, а, б. Можно видеть (рис. 2, а, б), что величины сорбционного извлечения красителей существенно зависят от молекулярной массы последних, что, вероятно, обусловлено разной доступностью молекул тестовых веществ определенного размера в сорбционный объем пористого материала. В пользу этого предположения говорят и данные рис. 3, а, из которого видно, что

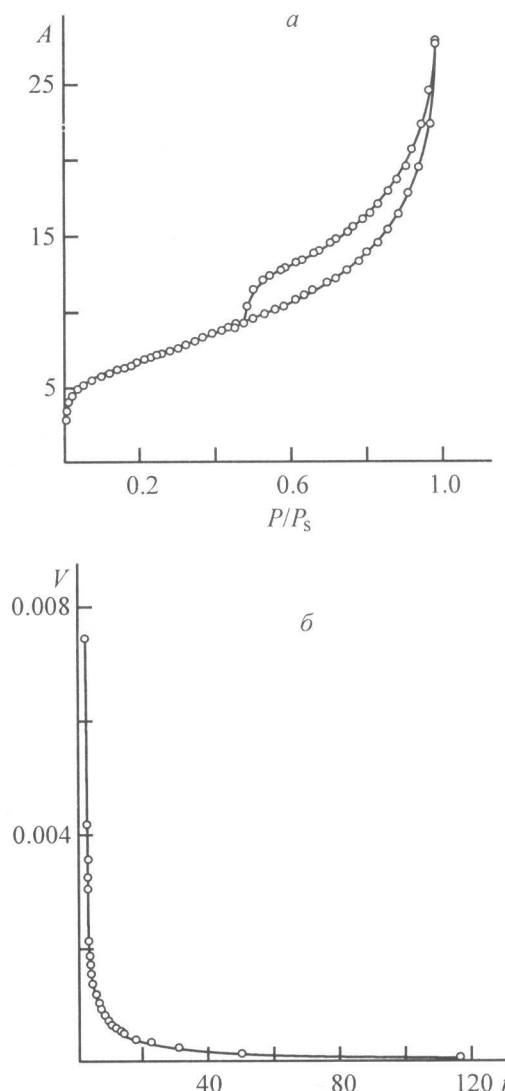


Рис. 1. Изотермы сорбции и десорбции A (см³·г⁻¹) азота при 77 К (а) и кривые интегрального распределения объема пор V (см³·г⁻¹) по радиусам r (Å) (б) на образце № 1. P/P_s – отношение равновесного давления к нормальному давлению насыщенного газа.

сорбция одного и того же сорбата – метиленового голубого падает почти в два раза по мере уменьшения $S_{уд}$ образцов донных отложений от 36 (образец № 1) до 14 м²·г⁻¹ (образец № 3). Аналогичная картина наблюдалась и в случае сорбции креатинина.

Несмотря на то что абсолютные значения сорбции красителей донными осадками несколько ниже в области низких концентраций, характерных для внутренних сред организма, зараженного органическими токсичными веществами, эти сорбенты оказались также достаточно эффективными.

Из экспериментальных значений величин адсорбции можно рассчитать коэффициенты распределения K_d (объем равновесного раствора, имеющего такое же количество исследуемого вещества в абсолютном ис-

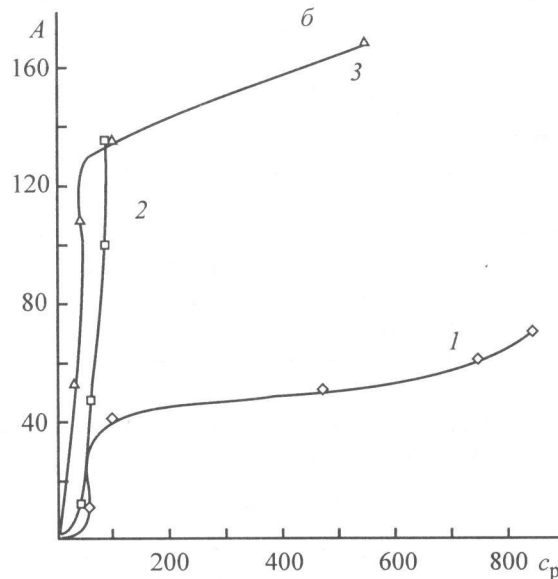
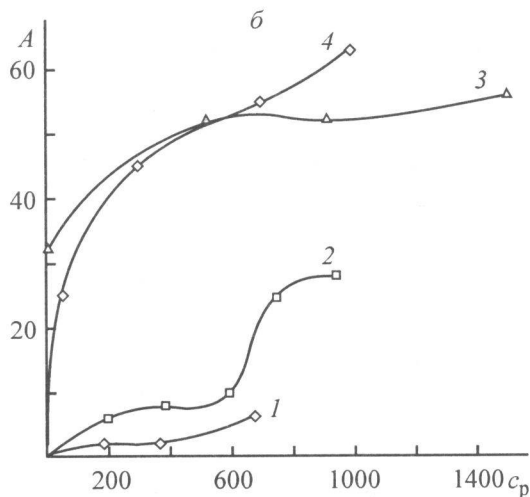
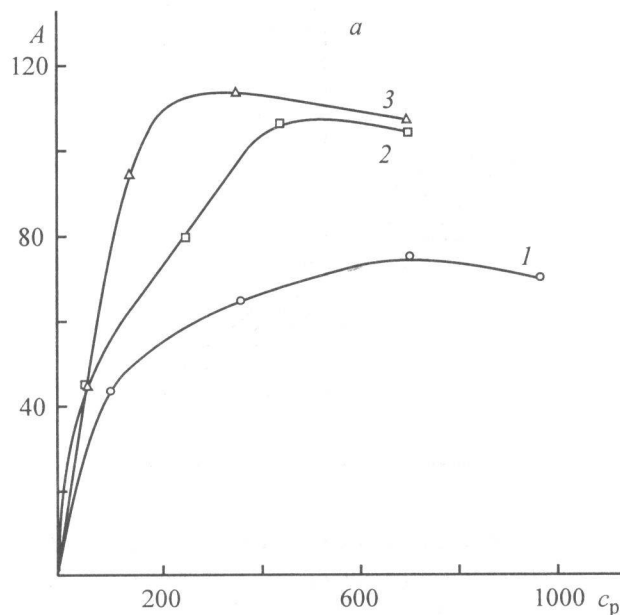
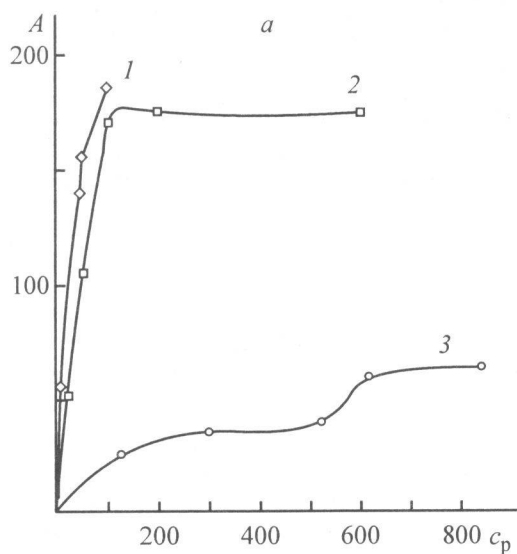


Рис. 2. Изотермы сорбции A ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) органических красителей из водных растворов модифицированным палыгорскитом (а) и вермикулитом (б).

c_p – равновесная концентрация ($\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$); то же для рис. 3. а) 1 – метиленовый голубой, 2 – метиловый фиолетовый, 3 – конго красный; б) 1 – бромфеноловый синий, 2 – конго красный, 3 – метиловый фиолетовый, 4 – метиленовый синий.

Рис. 3. Изотермы сорбции A ($\text{мг}\cdot\text{г}^{-1}$) метиленового голубого (а) и метилового оранжевого (б) из водных растворов на образцах донных осадков.

Образец (см. таблицу): 1 – № 3, 2 – № 2, 3 – № 1.

числении, что и в адсорбированном состоянии в 1 г адсорбента) для разных красителей и проследить характер изменения K_d в широком интервале равновесных концентраций c_p красителей в растворе (рис. 4).

Анализируя величины коэффициентов распределения для условий гранично допустимых концентраций стойких органических загрязнителей на уровне 10^{-3} $\text{мг}\cdot\text{л}^{-1}$ ($\lg c_p = -3$) в организмах человека и животных, можно построить ряды сорбционной активности исследуемых адсорбентов: образец № 3 > № 1 > № 2 > палыгорскит. При этом значения коэффициентов распределения увеличиваются и достигают нескольких сотен тысяч, что делает такие материалы

перспективными для использования в качестве компонентов лечебных препаратов, пищевых и кормовых добавок антидотного и нейтрализующего действия.

Отдельного рассмотрения заслуживает механизм сорбции красителей на разных сорбентах. Так, в случае палыгорскита поглощение на нем обусловлено структурой сорбционного материала, т.е. наличием большой геометрической площади поверхности коллоидных частиц глины, достигающей $100 \text{ м}^2\cdot\text{г}^{-1}$ и более. Сорбция же красителей донными осадками обусловлена размещением их молекул в порах, изме-

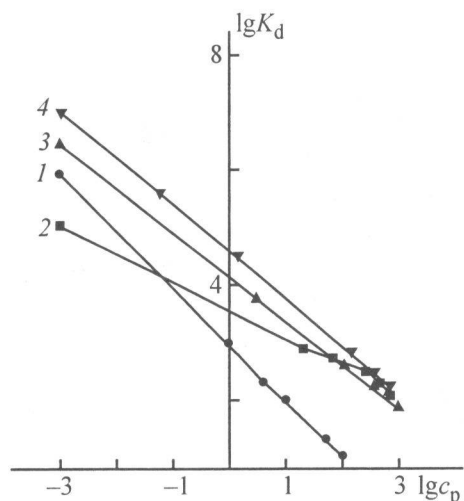


Рис. 4. Зависимость коэффициентов распределения K_d от равновесной концентрации c_p ($\lg c_p$) органических красителей для разных донных осадков.

1 – палыгорскит; образец: 2 – № 3, 3 – № 2, 4 – № 1 (см. таблицу).

Структурно-сорбционные характеристики донных осадков различного происхождения

№ образца	Источник отбора	Адсорбция азота, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$	$S_{\text{уд}}$ по N_2 , $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	Радиус пор, Å	$S_{\text{мин}}$, $\text{м}^2 \cdot \text{г}^{-1}$	$V_{\text{мин}}$, $\text{см}^3 \cdot \text{г}^{-1}$
1	Куюльницкий лиман, Одесса	36	36	20; 30	22	0.08
2	Озеро Великое, Бердянск	32	11	20	11	0.01
3	Станция 5795, дно Черного моря	14	20; 35	11	11	0.02

ванных из-за хронического техногенного влияния или экологических катастроф.

Выводы

1. Проведено тестирование селективности морских и озерных донных отложений, а также палыгорскита и вермикулита по отношению к органическим красителям различной молекулярной массы.

2. Установлено, что из-за микропористости исследуемых сорбентов величина сорбции органических веществ падает с увеличением их молекулярной массы и уменьшением удельной поверхности сорбента.

3. Найдено, что выбранные донные осадки и природные минеральные сорбенты проявляют лучшую сорбционную эффективность в области низких и ультранизких концентраций сорбируемых веществ ($1-10^{-2}$ $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$).

4. Рассчитаны коэффициенты распределения для разных красителей, которые достигают нескольких сотен тысяч, что делает исследуемые глинистые материалы перспективными для использования в медицинских целях.

няющихся по размерам в процессе адсорбции за счет набухания [14], а также из-за увеличения при этом межплоскостных расстояний [13].

Видно, что типы поглощения красителей исследуемыми сорбентами достаточно результативны, поэтому такие материалы, вероятно, могут быть использованы в качестве энтеросорбентов для очистки организма от загрязнения теми или иными органическими веществами. Однако если активный уголь проявляет себя лучше в области высоких концентраций ($1-100$ $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$) [15, 16], то глинистый минерал палыгорскит и донные осадки более эффективны при низких (<1 $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$) и ультранизких ($<10^{-2}$ $\text{мг} \cdot \text{л}^{-1}$) концентрациях, когда коэффициент распределения, например, по метиленовому голубому достигает $100\,000$ $\text{мл} \cdot \text{г}^{-1}$. Это позволяет сделать вывод о возможности комбинированного использования названных сорбентов в виде смесей с активным углем в качестве препаратов, пищевых и кормовых добавок, необходимых для ускорения детоксикации организма от органических загрязнителей, возможно, аккумуляиро-

Список литературы

- [1] Мухин В.М., Тарасов А.В., Клушин В.Н. Активные угли России. М.: Металлургия, 2000. 352 с.
- [2] Энтеросорбция / Под ред. Н.А.Белякова. Л.: ЦСТ, 1991. 336 с.
- [3] Андрейчин М.А., Гнатюк М.С. Энтеросорбенти як засіб очищення організму. Київ.: Тов-во «Знання України», 1992. 48 с.
- [4] Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Бакалинская О.Н. и др. // Эфферентная терапия. 2004. Т. 10. № 4. С. 66–69.
- [5] Ставицкая С.С., Картель Н.Т., Викарчук В.М. и др. // Эфферентная терапия. 2001. Т. 7. № 1. С. 60–63.
- [6] Ставицкая С.С. // Укр. хим. журн. 1997. Т. 63. № 8. С. 96–102.
- [7] Kartel N.T., Stavitskaya S.S., Kupchik L.A. et al. // 1st World conf. on carbon. «Eurocarbon-2000». 9–13 July 2000. Berlin, Germany, 2000. V. 2. P. 603–604.
- [8] Деденко И.К., Стариков А.В., Стрелко В.В. Эфферентные методы лечения лучевых повреждений. Киев: Нора-принт, 1996. 410 с.
- [9] Николаев В.Г., Стрелко В.В. Гемосорбция на активированных углях. Киев.: Наук. думка, 1979. 288 с.
- [10] Стрелко В.В., Картель М.Т. // Наукові основи роз-

- робки лікарських препаратів. Харків: Основа, 1998. С. 490–516.
- [11] *Стрелко В.В., Сороченко Г.К., Ильязов Р.Г.* // Тез. докл. науч.-практ. конф. «Сорбционные средства и методы экологической защиты человека и животных». Гомель, 1999. С. 12–14.
- [12] *Химическая энциклопедия. Т. 5 / Под ред. Н.Л.Кнунянца.* М.: Сов. энциклопедия, 1967. 817 с.
- [13] *Тарасевич Ю.И., Овчаренко Ф.Д.* Адсорбция на глинистых минералах. Киев: Наук. думка, 1975. 351 с.
- [14] *Паховчишин С.В., Прокопенко В.А., Грищенко В.Ф. и др.* // Тез. конф. «Нанорозмірні системи. Електронна, атомна будова і властивості. НАНСИС-2004. Київ, 2004. С. 244.
- [15] *Картель Н.Т., Стрелко В.В., Ставицкая С.С. и др.* // Материалы сообщений науч.-практ. семинара «Поиски и разработка сердечно-сосудистых средств». Алушта, 2001. С. 17–21.
- [16] *Купчик Л.А., Картель М.Т.* // Збірник наукових матеріалів науково-практ. семінару «Планета без стійких органічних забруднювачів». Київ.: Обрії. 2005. С. 78–82
-