

ЭНТЕРОСОРБЦИОННЫЕ СВОЙСТВА КЛЕТЧАТКИ АРКТИЧЕСКИХ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

© К. Г. Боголицын, П. А. Каплицин, А. Э. Паршина, А. С. Дружинина, Д. В. Овчинников

Северный (Арктический) федеральный университет им. М. В. Ломоносова, Архангельск
E-mail: k.bogolitsin@narfu.ru

Поступило в Редакцию 25 октября 2017 г.

Исследованы энтеросорбционные свойства водорослевой клетчатки. Изучение термодинамических параметров сорбции тяжелых металлов показало, что данный процесс является эндотермическим с преобладанием хемосорбционных взаимодействий. Показано, что водорослевая клетчатка проявляет высокую сорбционную емкость по отношению к тяжелым металлам и патогенным микроорганизмам.

Тяжелые металлы являются не только загрязнителями окружающей среды, но и опасными токсикантами для человеческого организма. Они проявляют высокую активность к биомолекулам, вызывая нарушения их функционирования, замещая необходимые для организма элементы.

Одним из способов детоксикации организма является метод энтеросорбции. В настоящее время спектр энтеросорбентов весьма широк, однако их производства отличаются дороговизной, многостадийностью и сложностью. С учетом современных тенденций «зеленой химии» и комплексности использования сырья в качестве энтеросорбента может быть использована водорослевая клетчатка (ВК, которая обладает способностью к сорбции ионов тяжелых металлов и является отходом переработки бурых водорослей).

Целью данной работы являлось исследование энтеросорбционных свойств клетчатки бурых водорослей и характеристика механизма сорбционных процессов.

Экспериментальная часть

В качестве материала для проведения эксперимента были использованы образцы водорослей *Fucus vesiculosus* и *Laminaria digitata*, отобранные в ходе экспедиции «Арктический плавучий университет» в летний период 2015 г. в прибрежной зоне Соловецких островов акватории Белого моря.

Пробы высушивали до достижения воздушно-сухого состояния в сушильном шкафу при температуре $30 \pm 1^\circ\text{C}$. Далее образцы измельчали, отбира

ли фракцию от 0.1 до 1.0 мм, которую усредняли и хранили в герметичной стеклянной таре в темном помещении.

В качестве объекта исследования выступали очищенные и неочищенные образцы клетчатки водорослей *Fucus vesiculosus* и *Laminaria digitata*, полученные по схеме, разработанной авторами и описанной ранее [1, 2].

Исследование сорбционной емкости по отношению к тяжелым металлам. В экспериментах использовали метод Киплинга [10]. Сорбцию проводили с растворами солей $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{K}_2\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и AgNO_3 с концентрациями ионов металлов $35\text{--}700\text{ мгл}^{-1}$ и $300\text{--}4800\text{ мгл}^{-1}$, $60\text{--}1000\text{ мгл}^{-1}$ и $60\text{--}1000\text{ мгл}^{-1}$ соответственно.

В качестве объекта сравнения использовали образцы активированного угля марки Медисорб и микрокристаллическую целлюлозу.

Метод измерения концентрации тяжелых металлов в растворах. Определение тяжелых металлов в растворах проводили на атомно-адсорбционный спектрометре ContrAA 700 (Analytic Jena, Германия) с пламенным атомизатором. Горючий газ — смесь ацетилен-воздух, скорость потока 60 лч^{-1} . Длина щели горелки 100 мм. Источник излучения — высокоинтенсивная ксеноновая лампа сплошного спектра. В качестве диспергирующего устройства выступал двойной Эшелле монохроматор и CCD-детектор. Запись спектра проводили по трем центральным пикам, коррекцию неселективного поглощения осуществляли по соседним 50 пикселям.

Зависимость сорбционной емкости от времени контакта фаз. В эксперименте использовали растворы с концентрацией ионов металлов Cd^{2+} 35 мг-л⁻¹, и Pb^{2+} 600 мг-л⁻¹. В колбы вносили навеску сорбента массой 5.0 г и добавляли 500 мл раствора соли. Сорбцию проводили в термостатирующем устройстве (27±1°C) с магнитным перемешиванием. pH раствора сорбата соответствовал pH водного раствора исследуемой соли. Время сорбции: 2.5, 5, 10, 15, 60, 240, 480, 1440 мин. По истечении времени отбирали пробу раствора, которую анализировали на остаточное содержание ионов металла методом атомно-абсорбционной спектроскопии.

Зависимость сорбционной способности от температуры. К навеске сорбента массой 1.0 г добавляли 100 мл раствора соли и помещали колбу в перемешивающее устройство с термостатированием. Эксперименты проводили при температурах 27±1, 32±1, 37±1, 42±1 47±1°C. Время сорбции 2 ч. pH раствора сорбата соответствовал pH водного раствора исследуемой соли (pH 4-5).

Зависимость сорбционной способности от pH раствора. В 100 мл раствора соли задавали уровень pH (1.5-5) добавкой концентрированной азотной кислоты. Верхний уровень pH соответствует водному раствору соли. Навеску сорбента 1.0 г помещали в колбы и добавляли 100 мл раствора соли. Сорбцию проводили в термостатирующем устройстве (27°C) с магнитным перемешиванием. Время сорбции 2 ч.

ИК спектроскопический анализ водорослевой клетчатки. Запись инфракрасных спектров воздушно-сухих образцов клетчатки проводили на ИК Фу-ре-спектрометре Vertex 70 (Bruker, Germany). Для записи

использовали приставку однократного нарушенного полного внутреннего отражения GladiATR (PikeTech., USA) с алмазной призмой. Условия записи спектров: интервал 4000-400 см⁻¹, разрешение 4 см⁻¹, 128 параллельных сканирований образца.

Исследование сорбционной емкости по отношению к микроорганизмам. Использован подход с непосредственным подсчетом содержания микроорганизмов в засеянном объеме фильтрованной через испытуемый объем взвеси микроорганизмов. Сорбционная способность субстанций оценена по разнице содержания микроорганизмов до и после контакта с водными суспензиями испытуемых субстанций.

Обсуждение результатов

Схема выделения и очистки водорослевой клетчатки, а также исследование состава и свойств ее основного компонента — водорослевой целлюлозы описаны в статьях [1, 2] и свидетельствуют о том, что **водорослевая клетчатка может проявлять сорбционные свойства и являться энтеросорбентом.**

Основным компонентом очищенной клетчатки является целлюлоза: 580±30 и 320±15 мг-г⁻¹ для *L. digitata* и *F. vesiculosus* соответственно [2]. В ходе очистки из целлюлозной матрицы полностью удаляются остаточные количества альгиновых кислот и легкогидролизуемых полисахаридов (ЛГП). Содержание белка в очищенной клетчатке довольно высоко: 350±35 и 260±26 мг-г⁻¹ для *L. digitata* и *F. vesiculosus*, соответственно [2].

Поскольку **определяющими параметрами гетерогенного сорбционного процесса являются продолжитель-**

Таблица 1

Сорбционные характеристики водорослевой клетчатки

Тип сорбента	Удельная площадь поверхности, м ² -г ⁻¹	Объем мезопор, см ³ -г ⁻¹	Суммарный объем пор, см ³ -г ⁻¹	Адсорбция Метиленового синего, мг-г ⁻¹
<i>L. digitata</i>	0	0	0	61±3
<i>F. vesiculosus</i>	0	0	0	60±3
<i>L. digitata</i> (очищенная)	50±5	0.11±0.01	0.12±0.01	130±5
<i>F. vesiculosus</i> (очищенная)	20±2	0.04±0.01	0.04±0.01	72±3
Активированный уголь "Медисорб"	160±16	0.21±0.02	0.32±0.03	81±4
МКЦ	1.4±0.1 [4]	Нет данных	0.0024 [4]	1.4±0.1

ность контакта сорбента и жидкой фазы, температура и pH [3], в работе было проведено исследование влияния данных факторов на сорбционную способность исследуемых объектов.

Важными структурными характеристиками любого сорбента являются его удельная поверхность, объем и размеры пор. Процесс адсорбции является гетерофазным, и данные параметры будут определять скорость протекания процессов.

В табл. 1 представлена характеристика водорослевой клетчатки (очищенной и неочищенной) в сравнении с микрокристаллической целлюлозой (МКЦ) и активированным углем.

Удельная поверхность является одним из факторов, влияющих на способность твердого тела взаимодействовать с окружающей средой, будь то газ, жидкость или другое твердое тело. Из представленных данных видно, что в результате очистки водорослевая клетчатка приобрела сравнительно развитую поверхность и пористую структуру с преобладанием мезопор (табл. 1). Клетчатка водоросли *L. digitata* обладает значительно более развитой поверхностью и большим объемом пор, чем клетчатка *F. vesiculosus*. Это может быть связано с тем, что морфология тканей ламинариевых водорослей сложнее, чем у фукусовых, так как в тканях ламинариевых присутствуют проводящие ткани — так называемые трубчатые нити, которые, возможно, и дают такое значительное увеличение объема мезопор после очистки.

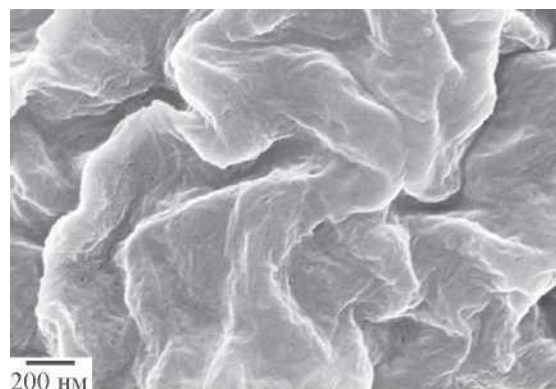
Объем пор и удельная площадь поверхности сопоставимы с параметрами некоторых активированных углей. Данное явление можно объяснить тем, что до очистки поверхность клетчатки, вероятно, была покрыта слоем альгиновых кислот, заполняющих

пористую структуру, что подтверждается снимками поверхности клетчатки до и после очистки (рис. 1). Средний размер пор для клетчатки *F. vesiculosus* составляет 11 нм, для *L. digitata* — 13 нм.

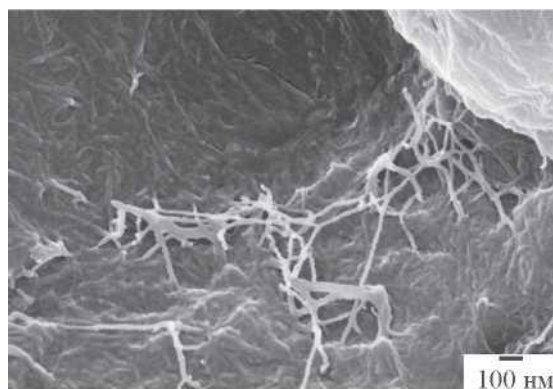
С объемом мезопор связана способность материала сорбировать средне молекулярные токсиканты, такие как молекулы красителя Метиленового синего. Как видно из представленных результатов (табл. 1), сорбционная способность по отношению к упомянутому красителю у очищенной клетчатки значительно превосходит эту характеристику для неочищенной клетчатки (для клетчатки *L. digitata* данный показатель увеличивается в 2 раза). При этом для клетчатки водоросли *L. Digitata* характерны значительно более высокая сорбционная емкость по отношению к Метиленовому синему: 130 ± 10 и 72 ± 3 мг·г⁻¹ для очищенной клетчатки *L. digitata* и *F. vesiculosus*, соответственно, что, вероятно, связано со значительным объемом мезо пор.

Влияние продолжительности контакта фаз на процесс сорбции тяжелых металлов. С целью определения времени достижения адсорбционного равновесия проведена сорбция катионов металлов из растворов соответствующих солей водорослевой клетчаткой (очищенной и неочищенной), активированным углем и МКЦ во времени. По полученным данным построены зависимости удельной адсорбции от времени при заданной концентрации ионов металла в растворе (рис. 2).

Анализируя полученные результаты, можно сказать, что для исследованных матриц сорбционное равновесие по отношению к исследуемым ионам наступает через 10–60 мин после начала контакта фаз. Динамика установления сорбционного равновесия сви-



а



б

Рис. 1. Водорослевая клетчатка *Laminaria digitata* неочищенная (а), очищенная (б).

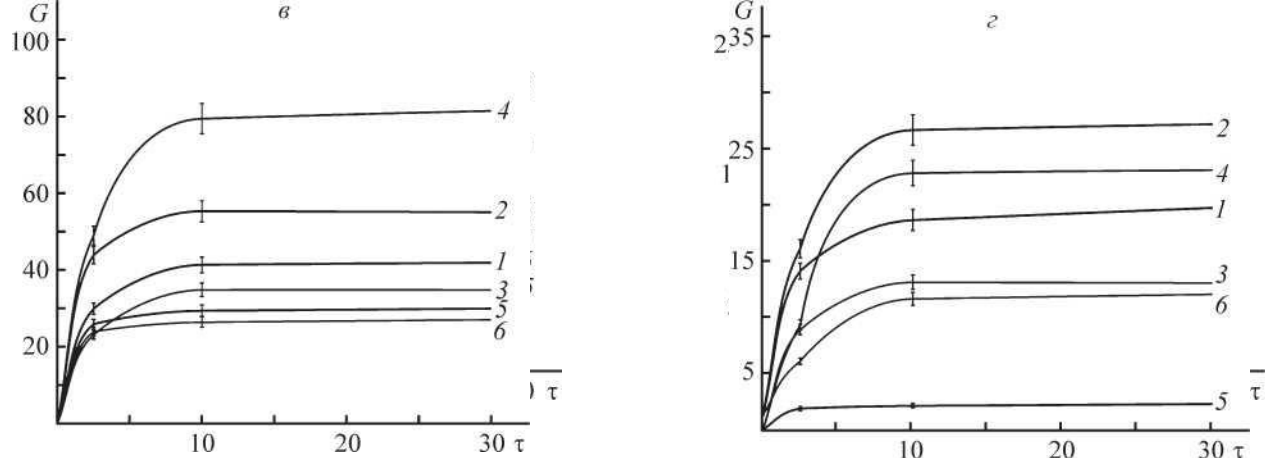


Рис. 2. Зависимость удельной адсорбции G ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) ионов Cd^{2+} (а), Pb^{2+} (б), Ag^{+} (в) и Cr^{3+} (г) от времени контакта фаз τ (мин) при pH 4-5, $T = 27^\circ \text{C}$.

Сорбент: 1 — *F. vesiculosus* неочищенная; 2 — *L. digitata* неочищенная; 3 — *L. digitata*, очищенная водой; 4 — *F. vesiculosus*, очищенная водой; 5 — уголь марки Медисорб; 6 — МКЦ.

детельствует о возможности использования данных препаратов в качестве энтеросорбентов, поскольку в подавляющем большинстве случаев адсорбируемые слизистой оболочкой кишечника ядовитые вещества и лекарственные препараты доступны для действия адсорбентов лишь в течение 1-2 ч с момента отравления [5].

Влияние pH на сорбционную способность по отношению к тяжелым металлам. Изменение pH среды оказывает влияние на форму макромолекул, что может повлиять на характер протекания процессов, в том числе на сорбцию. При этом необходимо учитывать, что жесткоцепные полимеры, к которым относятся целлюлозы высших растений и МКЦ, практически не подвержены подобным деформациям макромолекул, в отличие от гибкоцепных полимеров, к которым относится ВК (на основании значения степени кристалличности).

Зависимости предельной удельной адсорбции от pH представлены на рисунке 3. Как можно увидеть, с увеличением pH сорбционная способность исследуемых сорбентов возрастает.

При изменении pH в системе сорбент-раствор возможно протекание двух процессов, оказывающих влияние на процесс сорбции. В зависимости от pH среды может изменяться состояние ионов металлов в растворе, а также могут происходить электростатические взаимодействия, приводящие к изменениям внутренней упорядоченности структуры сорбента. При низких pH (1-5) металлы существуют преимущественно в виде ионов, и сорбция в данном случае описывается закономерностями ионного обмена. По мере увеличения pH начинаются процессы гидролиза, что приводит к появлению в растворе гидроксокомплексов, и, таким образом, сорбция металлов на активных центрах сорбента будет происходить не

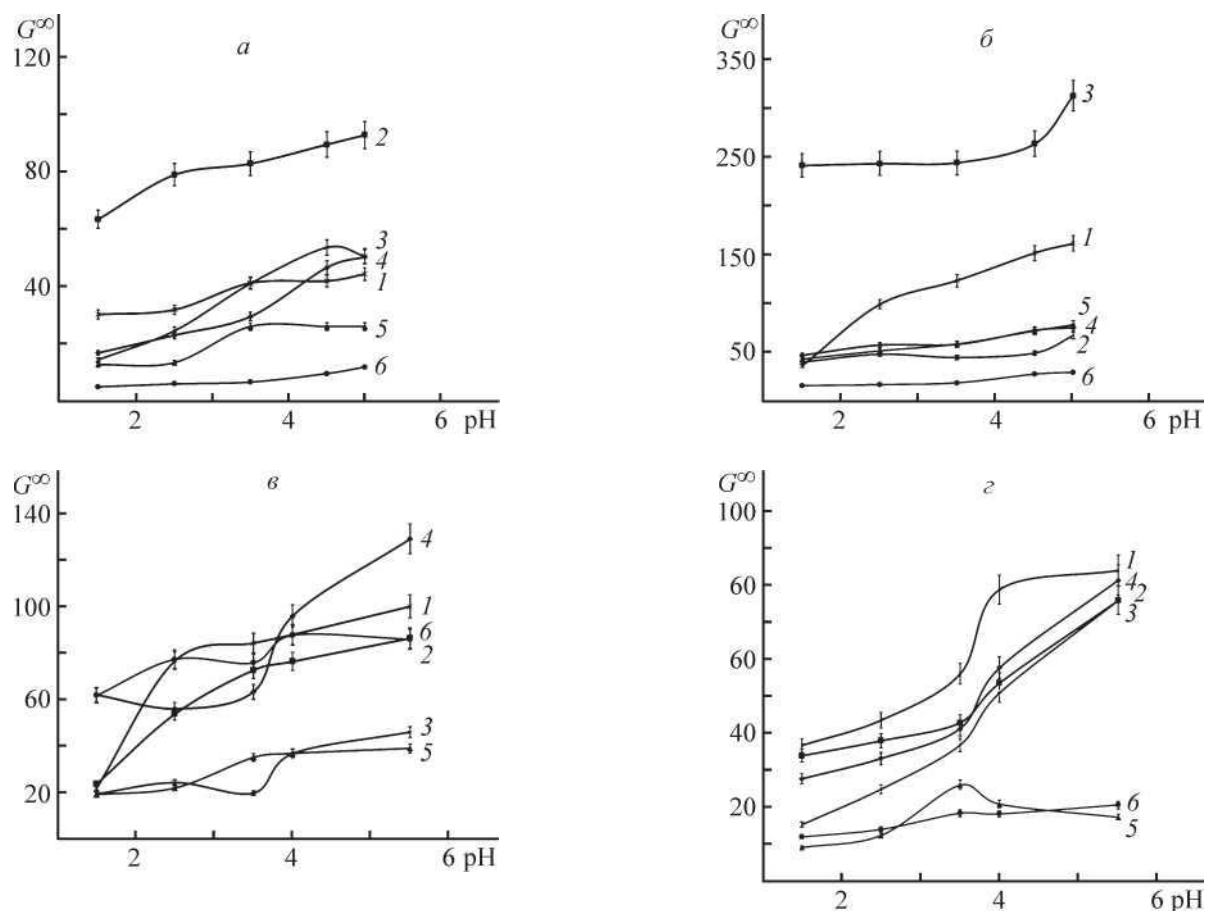


Рис. 3. Зависимость предельной удельной сорбции G^* ($\text{мг} \cdot \text{г}^{-1}$) от pH ($T = 27^\circ \text{C}$) для ионов: кадмия (а), свинца (б), серебра (в), хрома(III) (г).

Сорбент: 1 — клетчатка *F. vesiculosus* неочищенная, 2 — клетчатка *L. digitata* неочищенная, 3 — клетчатка *L. digitata*, очищенная водой, 4 — клетчатка *F. vesiculosus*, очищенная водой, 5 — активированный уголь марки Медисорб, 6 — МКЦ.

только за счет ионного обмена, но и за счет процессов комплексообразования [6]. Тем не менее, согласно литературным данным [7], для свинца и кадмия в использованном нами интервале pH не наблюдается образование гидроксокомплексов и эти металлы находятся в растворе в виде ионов. Следовательно, повышение сорбционной емкости обуславливается лишь изменениями внутренней упорядоченности структуры водорослевой клетчатки из-за электростатических взаимодействий. В то же время для ионов Cr^{3+} наблюдается образование гидроксокомплексов с повышением pH раствора и при pH 5 ионы хрома почти на 95 % находятся в виде $\text{Cr}_2(\text{OH})_4^{3+}$, что обуславливает преимущественные процессы комплексообразования при связывании хрома водорослевой клетчаткой.

Влияние температуры на сорбционную способность по отношению к тяжелым металлам. На основе

экспериментальных данных были рассчитаны коэффициенты уравнения изотермы Ленгмюра и вычислены термодинамические характеристики сорбционных процессов (табл. 2). Зависимости предельной удельной адсорбции от температуры представлены на рис. 4.

Процесс адсорбции ионов Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cr^{3+} и Ag^+ на водорослевой клетчатке является эндотермическим, в отличие от активированного угля и МКЦ, на которых адсорбция идет с выделением тепла.

Относительно механизма адсорбции можно предположить, что по величинам поглощаемой теплоты (например, $24\text{--}67 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для Cd^{2+} и $37\text{--}49 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для Pb^{2+}) процессы на водорослевой клетчатке могут проходить с преобладанием хемосорбции. Но для некоторых образцов изменение энтальпии мало ($<10 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ для сорбции ионов свинца образца-

Изменение энтальпии сорбционных процессов

Таблица 2

Сорбируемый ион	<i>F. v.</i> неочищенная	<i>L. d.</i> неочищенная	<i>F. v.</i> очищенная	<i>L. d.</i> очищенная	Активированный уголь Медисорб	МКЦ
Cd^{2+}	67.7 ± 3.4	26.4 ± 1.3	24.9 ± 1.2	26.9 ± 1.3	-19.2 ± 1.0	4.4 ± 0.2
Pb^{2+}	9.1 ± 0.5	7.4 ± 0.4	49.3 ± 2.5	37.8 ± 1.9	-8.9 ± 0.4	-7.6 ± 0.4
Ag^+	25.9 ± 1.3	18.5 ± 0.9	53.5 ± 2.7	25.1 ± 1.3	-18.9 ± 0.9	37.0 ± 1.9
Cr^{3+}	32.8 ± 1.6	38.9 ± 1.9	29.4 ± 1.5	62.6 ± 3.1	-20.6 ± 1.0	-7.0 ± 0.4

ми неочищенной клетчатки), что свидетельствует о связывании ионов ТМ за счет слабых электростатических сил.

О природе протекающих в системе твердый сорбент-раствор процессов можно судить по зависимостям предельной удельной адсорбции от температуры [8,

9]. Температурная зависимость для водорослевой клетчатки имеет четко выраженный максимум при 37°C, в то время как сорбционная способность угля уменьшается (рис. 4). Для процессов хемосорбции и ионного обмена характерно увеличение сорбционной емкости сорбента с ростом температуры, поскольку

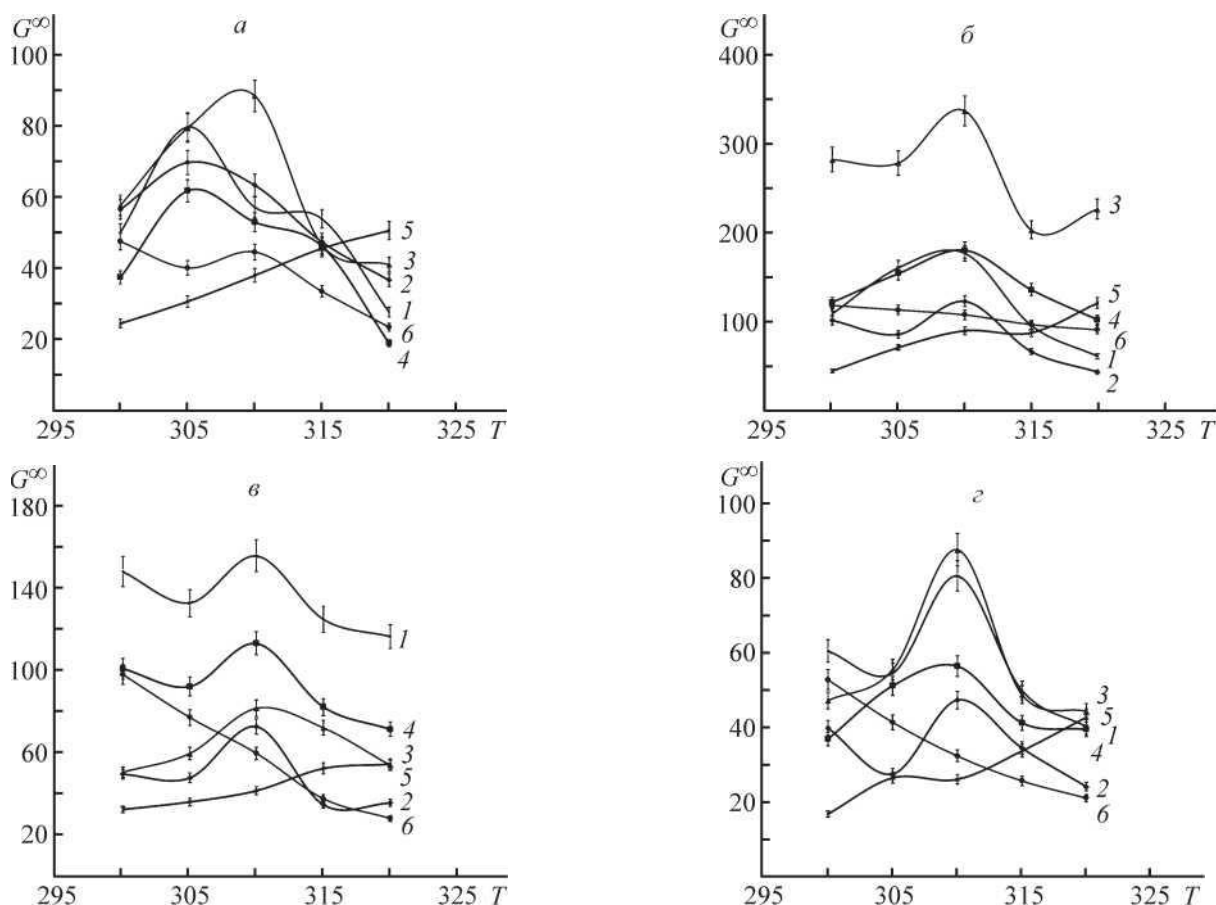


Рис. 4. Зависимость предельной удельной сорбции $G^{\infty}(\text{мг} \cdot \text{г}^{-1})$ от температуры T (К) для ионов: кадмия (а), свинца (б), серебра (в), хрома(III) (г) — при pH 4-5. Сорбент: 1 — *F. vesiculosus*, очищенная водой; 2 — *L. digitata*, очищенная водой; 3 — *L. digitata* неочищенная; 4 — *F. vesiculosus* неочищенная; 5 — активированный уголь марки Медисорб; 6 — МКЦ.

Таблица 3

Содержание микроорганизмов суспензии после контакта с сорбентом

Сорбент	<i>St. epidermis</i>		<i>Esherichia coli</i>		<i>Bac. Subtilis</i>		<i>C. albicans</i>	
	абс. ед.	отн%*	абс. ед.	отн%*	абс. ед.	отн%*	абс. ед.	отн%*
Контроль	235±19	0	278±20	0	266±16	0	230±20	0
МКЦ	164±25	-32	155±25	-44	167±25	-37	152±30	-34
Активированный уголь	126±18	-48	132±16	-54	150±18	-46	140±16	-39
Медисорб								
<i>L. digitata</i>	74±22	-70	70±22	-85	99±23	-63	106±27	-54
<i>F. vesiculosus</i>	72±22	-71	81±22	-72	62±25	-54	102±26	-55
<i>L. digitata</i> очищенная	132±17	-45	135±19	-52	123±17	-44	134±19	-52
<i>F. vesiculosus</i> очищенная	145±18	-39	143±18	-49	153±17	-43	167±16	-32

* Указано снижение содержания микроорганизмов в суспензии после контакта с сорбентом.

хемосорбция является эндотермическим процессом, следовательно, наличие максимума можно объяснить наличием сорбционных центров с различными энергиями активации. По мере увеличения температуры происходит активизация этих центров, и они вносят больший вклад в процесс сорбции ионов. Дальнейшее уменьшение сорбционной способности водорослевой клетчатки, вероятно, связано с протеканием процессов десорбции наряду с адсорбцией.

Основными структурными единицами, ответственными за протекание процесса адсорбции тяжелых металлов на водорослевой клетчатке, можно считать карбоксильные и гидроксильные группы водорослевой целлюлозы, при этом белковые соединения вносят лишь незначительный вклад в сорбционную емкость водорослевой клетчатки, что подтверждается результатами ИК спектроскопического анализа образцов клетчатки до и после сорбции.

Исследование сорбционной емкости по отношению к патогенным микроорганизмам. Ввиду того что непосредственный положительный эффект влияния энтеросорбентов на человеческий организм не только заключается в связывании тяжелых металлов, но и связан с сорбцией микроорганизмов, необходимо исследовать сорбционную емкость исследуемых субстанций по отношению к патогенной микрофлоре.

В табл. 3 представлены результаты подсчета микроорганизмов до контакта (контроль) и после контакта с суспензией клетчатки (1 г на 5 мл физ.раствора).

По представленным результатам видно, что все испытуемые субстанции адсорбируют микроорганизмы,

сокращая их концентрации на 32-72 отн%. Грамотрицательные бактерии (кишечная палочка) статистически достоверно сорбируются более эффективно, чем грамположительные. Менее эффективно сорбируются дрожжеподобные грибы. В среднем сорбционная способность неочищенных образцов водорослевой клетчатки выше на $26 \pm 2\%$ для *L. digitata* и 22 ± 1 отн% для *F. vesiculosus*.

При этом очищенная клетчатка *L. digitata* и *F. vesiculosus* проявляет сорбционную активность на одном уровне с испытуемым активированным углем марки Медисорб и на 5-10 отн% выше, чем у МКЦ, что показывает перспективность ее использования в качестве энтеросорбента.

Выводы

Изучены сорбционные свойства водорослевой клетчатки. Показано, что очищенная водорослевая клетчатка обладает мезопористой структурой со средним размером пор 13 нм для *L. digitata* и 11 нм для *F. vesiculosus* и объемом пор 0.11 ± 0.01 и 0.040 ± 0.01 см³г⁻¹ соответственно. Механизм сорбции тяжелых металлов водорослевой клетчаткой имеет эндотермический хемосорбционный характер (энергия активации 20-70 кДжмоль⁻¹), основными реакционными центрами являются карбоксильные и гидроксильные группы водорослевой целлюлозы. Сравнительная характеристика сорбционных свойств микрокристаллической целлюлозы, активированного угля и исследуемых образцов водорослевой клетчатки показывает значительно большую эффективность водорослевых

сорбентов (сорбционная емкость на 50-200% выше) по отношению к исследуемым ионам тяжелых металлов.

Установлено, что очищенная водорослевая клетчатка проявляет сорбционную активность по отношению к патогенным микроорганизмам на одном уровне с испытуемым активированным углем и на 5-10% выше, чем у микрокристаллической целлюлозы, что показывает перспективность ее использования в качестве энтеросорбента.

Научно-исследовательская работа выполнена в рамках проектной части государственного задания Министерства образования и науки РФ в сфере научной деятельности № 4.3273.2017/ПЧ. Работа выполнена с использованием оборудования ЦКП НО «Арктика» Северного (Арктического) федерального университета им. М. В. Ломоносова.

Список литературы

- [1] Боголицын К. Г., Каплицин П. А., Амосова А. С., Овчинников Д. В. и др. // Совр. наукоемкие технологии. 2015. №12. С. 14-19.
- [2] Bogolitsyn K. G., Ovchinnikov D. V., Kaplitsin P. A. et al. // Chem. Natural Compd. 2017. №3. P. 533-537.
- [3] Yang R. T. Adsorbents: Fundamentals and applications. John Wiley & Sons, Inc., 2003. 419 P.
- [4] Гольишкин А. В., Мельников Д. П., Масютин Я. А. // Лесотехн. журн. 2015. № 1. С. 152-159.
- [5] Dillon E. C. Jr., Wilton J. H., Barlow J. C., Watson W. A. // Ann Emerg Med. 1989. V. 18. N 5. P. 547-552.
- [6] Dhiraj Sud, Garima Mahajan, M. P. Kaur. // Bioresource Technol. 2008. № 99. P. 6017-6027.
- [7] Nurchi V M., Villaescusa I. // Coord. Chem. Rev. 2008. № 252. P. 1178-1188.
- [8] Adamson A., Alice P. Physical chemistry of surfaces: 6th ed. A Wiley-Intersci. Publ., 1997. 804 p.
- [9] Кировская И. А. Адсорбционные процессы. Иркутск: Изд-во Иркут. ун-та. 1995. 304 с.
- [10] Kipling J. J. Adsorption from solutions of non-electrolytes. London: Acad. Press. 1965.