

УДК 544.723.212

## АДСОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ЯГЕЛЯ И КОМПЛЕКСОВ НА ЕГО ОСНОВЕ ПО ОТНОШЕНИЮ К МЕТИЛЕНОВОМУ СИНЕМУ

Степанова А.В., Шарина А.С.

ФГАОУ ВПО «Северо-Восточный федеральный университет им. М.К. Аммосова», Якутск,  
e-mail: biotexnologii@bk.ru

Статья посвящена расширению ассортимента сорбционного материала из растительного сырья. Для решения поставленной задачи получен сорбент из ягеля путем механохимической переработки сухих слоевищ лишайников. Механохимическая технология является экологически чистым методом переработки растительного сырья, не требующим больших экономических затрат. Механохимическая активация ягеля, цеолита и их комплексов проводилась в учебно-научно-технологической лаборатории «Механохимические биотехнологии» СВФУ в воздушной среде в механохимической установке ЦЭМ 7-80 (Россия) при скорости вращения 1500 об/мин. Исследована адсорбционная активность порошков ягеля, цеолита и их комплексов по маркерам низкомолекулярных токсинов – метиленовому синему спектрофотометрическим и титриметрическим методами. Исследования проведены в соответствии с ГОСТ 4453-74 с изменениями на этапе центрифугирования. Разделение фаз дополнено фильтрованием, увеличены время взбалтывания смеси порошков на шейкере и частота колебаний. Установлена подлинность препарата метиленового синего. Представленные данные исследования иллюстрируют, что измельченный ягель и комплексы на его основе адсорбируют метиленовый синий и могут быть использованы как энтеросорбенты низкомолекулярных токсинов. Адсорбционная активность механоактивированных порошков выше, чем порошков грубого помола.

**Ключевые слова:** ягель, цеолит, метиленовый синий, адсорбционная активность, механохимическая активация

## ADSORPTION ACTIVITY OF YAGEL AND COMPLEXES ON ITS BASIS IN RELATION TO METHYLENE BLUE

Stepanova A.V., Sharina A.S.

North-Eastern Federal University, Yakutsk, e-mail: biotexnologii@bk.ru

The article is devoted to the expansion of the assortment of sorption material from plant materials. For solving said problem, a sorbent from the yagel was obtained by mechanochemical processing of dry lichen thalli. Mechanochemical activation of yagel, zeolite and their complexes was carried out in the air in a mechanochemical unit of СЕМ 7-80 at a rotation speed of 1500 rpm. The adsorption activity of powders of yagel, zeolite and their complexes on markers of low molecular toxins – methylene blue was investigated. Studies carried out in accordance with GOST 4453-74 with changes at the stage during the centrifugation. The phase separation is supplemented by filtration, the shaking time of the powder mixture on the shaker and the oscillation frequency are increased. The authenticity of the product methylene blue was established. The presented research data illustrate that the crushed lichen and complexes on its basis adsorb methylene blue and can be used as enterosorbents of low molecular weight toxins. The adsorption activity of mechanically activated powders is higher than that of coarse powders.

**Keywords:** yagel, zeolite, methylene blue, adsorption activity, mechanochemical activation

В последнее время поиск и разработка материалов, обладающих сорбционными свойствами, и дальнейшее их применение в области медицины вызывают большой интерес. Создание эффективных и безопасных энтеросорбентов, очищающих организм от различных токсинов, остается приоритетным в течение ряда лет. В качестве энтеросорбентов применяют алюмосиликаты, пищевые волокна, активированный уголь, силикагель, цеолит, органические и композиционные сорбенты. Известно, что растительные энтеросорбенты обладают целым рядом преимуществ: не раздражают желудочно-кишечный тракт, минимизируют противопоказания и побочные явления [1].

С целью расширения ряда новых сорбционных материалов растительного происхождения нами изучены слоевища лишайников рода *Cladonia* – ягель. Лишайники

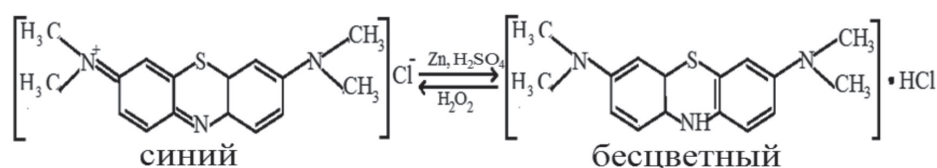
рода *Cladonia* являются одними из самых крупных лишайников Якутии, их высота достигает 15 см. Слоевища лишайников отличаются широким разнообразием и многообразием биологически активных веществ (БАВ). В состав лишайников входят углеводы (70–80%) в виде лишайниковых полисахаридов, дубильные вещества (1–2%), лишайниковые кислоты (2–3%), также различные микроэлементы. Применение лишайников в народной и официальной медицине известно давно. Установлено, что ягель обладает иммуномодулирующими, детоксикационными, противоопухолевыми, антиоксидантными и антибактериальными свойствами [2–4].

Целью данной работы является исследование адсорбционной активности порошков ягеля и их комплексов с цеолитом по маркерам низкомолекулярных токсинов – метиленовому синему.

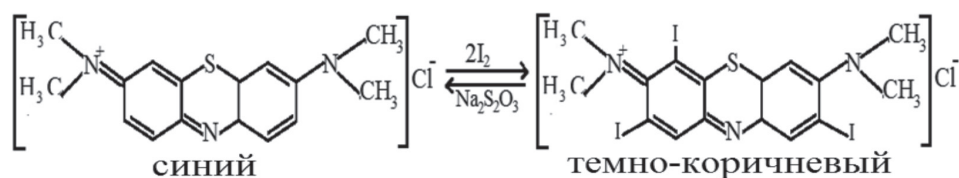
### Материалы и методы исследования

Механохимическая активация предварительно измельченных до 1–3 мм сухих слоевищ ягеля, целлита и их комплексов проводилась в воздушной среде в механохимической установке ЦЭМ 7-80 при скорости вращения 1500 об/мин. Механохимическая технология является экологически чистым методом обработки биосырья, происходящей без применения растворителей в одну безотходную стадию, не требующей больших экономических затрат [5]. При механохимической обработке слоевищ ягеля значительно повышается его биологическая и сорбционная активность [6].

Метиленовый синий – единственная тиазиновая краска, имеющая применение в медицине. Проявляет в растворах окислительно-восстановительные свойства, которые используются для его испытания. Подлинность препарата определяли по фармакопейной статье ГФ X [7, с. 423–424] с помощью реакции восстановления и последующего окисления. Подкисленный раствор препарата при добавлении цинковой пыли обесцвечивается. Для этого несколько кристаллов метиленового синего растворили в воде, подкислили раствор разбавленной серной кислотой и добавили цинковой пыли. При этом наряду с выделением газа происходит постепенное обесцвечивание синего раствора [8, с. 508–509]:



При действии на раствор метиленового синего 0,1 н раствора йода появляется коричневое окрашивание и выпадает темно-коричневый осадок, образуется тетраидпроизводное соединение. При последующем добавлении 0,1 н раствора тиосульфата натрия вновь восстанавливается синее окрашивание раствора:



Спектр поглощения раствора метиленового синего снимали на спектрометре Libra S12 при длине волны 190–650 нм в кювете с толщиной поглощающего свет слоя 10 мм. Спектр поглощения представлен на рис. 1.

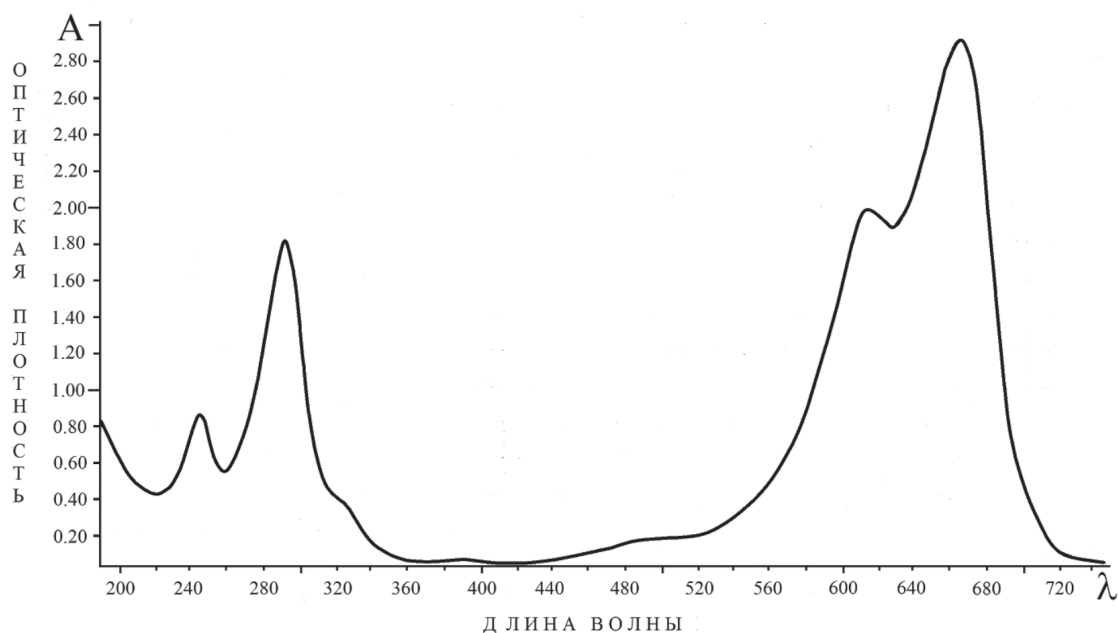


Рис. 1. Спектр поглощения раствора метиленового синего

Статистическую обработку результатов эксперимента проводили с помощью пакета программ «Microsoft Excel».

**Результаты исследования и их обсуждение**

Проведенные химические реакции по идентификации раствора метиленового синего и его максимумы на спектре поглощения свидетельствуют о том, что препарат подлинный.

Для определения адсорбционных свойств порошков руководствовались ГОСТ 4453-74 [9]. Порошки ягеля плохо смачиваются раствором, поэтому внесли ряд изменений в методику (табл. 1).

Для проведения анализа приготовили исходный раствор с массовой концентрацией метиленового синего (МС) 1500 мг/дм<sup>3</sup>. Построили градуировочный график с концентрациями МС 15, 30, 45, 60, 90, 120, 150 мг/л (рис. 2).

Навеску (≈0,1 г) исследуемых проб поместили в колбы с притертой крышкой. В колбы с порошками добавляли по 25 мл исходного раствора МС и перемешивали на шейкере Heidolph Promax 2020 в течение 20 минут со скоростью 164 кол/мин. Для разделения фаз суспензию фильтровали через бумажный фильтр (белая лента на воронке Бюхнера с диаметром 7,5 см). Чтобы исключить адсорбцию МС бумагой,

во всех случаях использовали фильтровальную бумагу одинакового размера и массы. Полученные фильтраты центрифугировали. Параллельно в колбе с 25 мл исходного раствора МС проделывали все вышеперечисленные операции. Этот раствор служил раствором сравнения (по методике – неосветлённый раствор). После центрифугирования по 5 мл раствора перенесли в колбу вместимостью 50 мл и до метки довели дистиллированной водой. И снимали спектр поглощения раствора МС в кювете толщиной 10 мм при длине волны 400 нм. Пользуясь градуировочным графиком по оптической плотности, находили остаточную массовую концентрацию метиленового синего в разбавленном растворе.

Адсорбционную активность по индикатору (X) в миллиграммах на 1 г продукта вычисляли по формуле

$$X = \frac{(C_1 - C_2) \cdot K \cdot 0,025}{m},$$

где C<sub>1</sub> – массовая концентрация исходного раствора индикатора, мг/дм<sup>3</sup>; C<sub>2</sub> – массовая концентрация раствора после смешивания с исследуемым порошком, мг/дм<sup>3</sup>; K – коэффициент разбавления раствора; 0,025 – объём раствора индикатора, взятого для осветления, дм<sup>3</sup>; m – масса навески исследуемого порошка, г.

**Таблица 1**

Модификация методики ГОСТ 4453-74

Этапы работы	Оборудование по ГОСТ 4453-74	Наше оборудование
Взвешивание	Весы лабораторные ВЛР 200	Весы аналитические Adventurer Pro V 213C
Встряхивание порошков с раствором маркера	Аппарат для встряхивания жидкости: в сосудах типа: АВ с частотой 80–90 кол/мин или АБУ-1, АБУ-6е с частотой 130–140 кол/мин	Шейкер Heidolph Promax 2020 с возвратно-поступательным движением со скоростью 40–200 об/мин
	Время: 20 минут	Время: 1 час
Разделение фаз	Центрифуга угловая малогабаритная типа ЦУМ-1	Центрифуга Sigma 1-15P
		Фильтрование через бумажный фильтр на воронке Бюхнера и на стеклянной конической воронке
Определение концентрации раствора маркера	Фотоэлектроколориметр типов ФЭК-56, ФЭК-М, КФК-2; спектрофотометр типа СФ-26	Спектофотометр Libra S12
		Окислительно-восстановительное титрование методом йодометрии

**Таблица 2**

Адсорбционная активность порошков ягеля

Проба	Адсорбционная активность X, мг/г	
	Время взбалтывания 20 мин	Время сорбции 1 сутки
Ягель грубого помола	27 ± 3	39 ± 2
Ягель механоактивированный	44 ± 4	48 ± 3

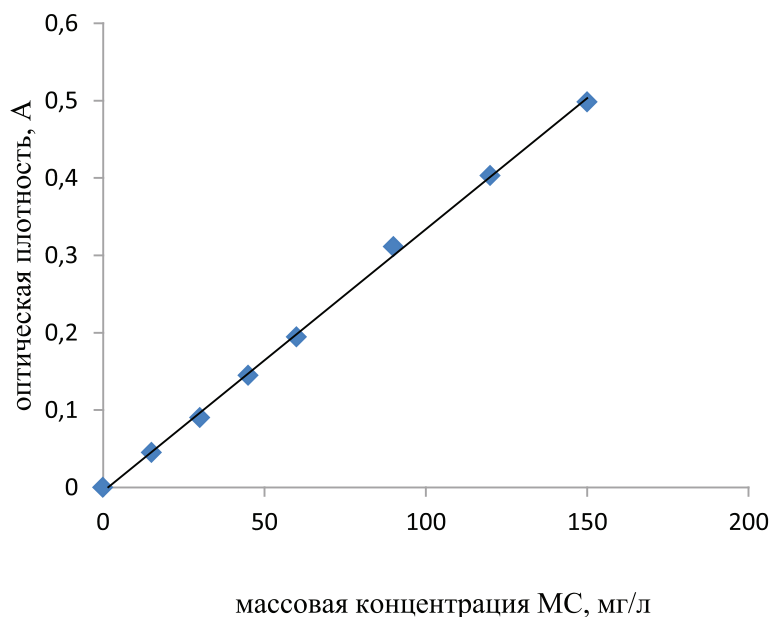


Рис. 2. График зависимости оптической плотности от концентрации раствора МС

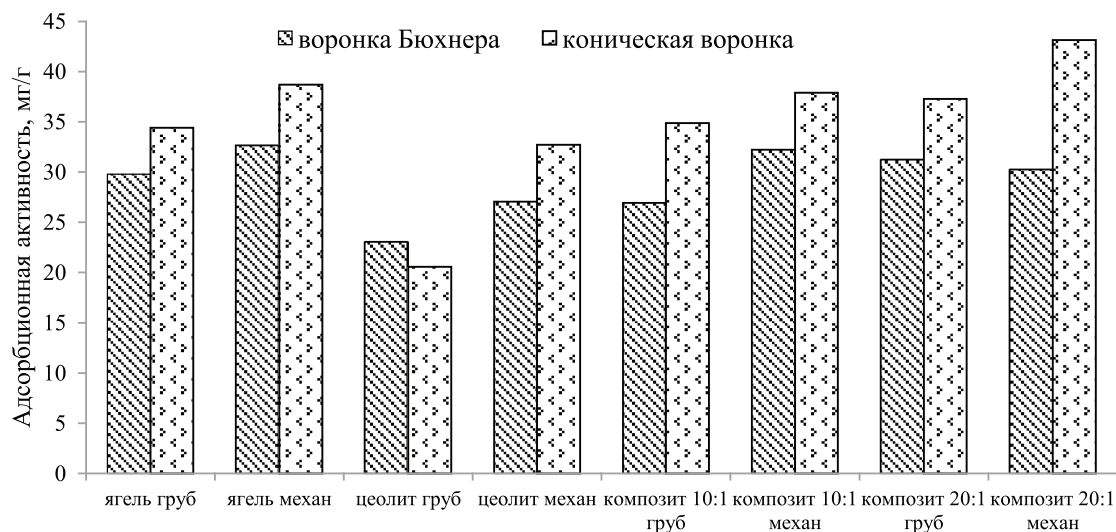


Рис. 3. Средние значения адсорбционной активности порошков ягеля, цеолита и их комплексов по МС

Полученные данные по адсорбционной активности порошков лишайникового сырья по МС (мг/г) представлены в табл. 2.

Как видно из таблицы, сорбционная активность ягеля после механохимической активации выше, чем ягеля грубого помола. А намачивание порошков в течение суток в растворе маркера повышает адсорбцию в большей степени для ягеля грубого помола.

Далее эксперимент проводили в пробах с ягелем, цеолитом и их комплексами. После фильтрования через бумажный фильтр

на воронке Бюхнера фильтраты центрифугировали в цилиндрических пробирках в течение 1 минуты со скоростью вращения 1500 об/мин. Также вместо воронки Бюхнера использовали стеклянную коническую воронку. Увеличили время взбалтывания смеси порошков с раствором МС до 1 часа и частоту колебаний до 200 кол/мин. Суспензии фильтровали через фильтровальные бумаги одинакового размера на одинаковых стеклянных конических воронках. После центрифугирования по 5 мл

раствора переносили в колбу вместимостью 50 мл и до метки доводили дистиллированной водой и снимали оптические плотности растворов.

Проведенные исследования (рис. 3) свидетельствуют о том, что порошки ягеля, цеолита и комплексы на их основе обладают адсорбционной активностью по отношению к маркеру низкомолекулярных токсинов – метиленовому синему. При фильтровании суспензии после взбалтывания с исследованными порошками через бумажный фильтр на стеклянной конической воронке величины адсорбционной активности получаются выше, чем при фильтровании на воронке Бюхнера и центрифугировании фильтратов. Адсорбционная активность порошка ягеля выше, чем цеолита. Центрифугирование без фильтрования не дает полного разделения фаз. При фильтровании через бумажный фильтр необходимо учитывать адсорбцию маркера бумагой.

Наряду со спектрометрическим методом для определения концентрации МС использовали метод йодометрического окислительно-восстановительного титрования, как описано в фармакопейной статье ГФ Х [7, с. 424]. Результаты титрования фильтрата после осаждения осадка, образующегося при взаимодействии исходного раствора метиленового синего с дихроматом калия и тиосульфатом натрия, также показывают хорошие адсорбционные свойства ягеля, особенно после механоактивации.

### Заключение

Таким образом, установлена подлинность препарата метиленового синего. Показано, что исследованные пробы порошков

ягеля, цеолита и их комплексов адсорбируют маркер низкомолекулярных токсинов – метиленовый синий, причем адсорбционная активность механоактивированных порошков выше, чем порошков грубого помола. Соответственно, измельченный ягель и комплексы на его основе могут быть использованы как энтеросорбенты низкомолекулярных токсинов.

### Список литературы

1. Веприкова Е.В., Шипко М.Л., Чунарев Е.Н. Свойства порошкообразных и таблетированных препаратов на основе энтеросорбентов из луба коры березы // Химия растительного сырья. – 2010. – № 2. – С. 31–36.
2. Филиппова Г.В., Павлов Н.Г., Шашурин М.М., Кершенгольц Б.М. Влияние биологически активных веществ из слоевищ северных лишайников, экстрагированных различными методами, на биологические свойства микобактерий туберкулеза // Сибирский медицинский журнал. – 2008. – № 3. – С. 99–103.
3. Дембицкий В.М., Толстиков Г.А. Органические метаболиты лишайников. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, филиал «Гео», 2005. – 135 с.
4. Савватеева Л.Ю. Перспективы использования ягеля в разработке пищевых продуктов / Л.Ю. Савватеева, Е.Г. Туршук // Пищевая промышленность. – 2009. – № 1. – С. 18.
5. Аньшакова В.В., Степанова А.В. Биотехнологическая переработка возобновляемого сырья Якутии // Современные проблемы науки и образования. – 2013. – № 2. URL: <http://www.science-education.ru/108-8860> (дата обращения: 20.05.2018).
6. Аньшакова В.В., Кершенгольц Б.М., Шарина А.С., Каратаева Е.В. Способ получения сорбционного материала из слоевищ лишайников. Патент России № 2011130301. 2011. Бюл. № 30.
7. Государственная фармакопея СССР. X издание. – М.: Медицина, 1968. – 1081 с.
8. Беликов В.Г. Фармацевтическая химия: учеб. для фармац. ин-тов и фармац. фак. мед. ин-тов. – М.: Высш. шк. – 768 с.
9. ГОСТ 4453-74. Уголь активированный осветляющий древесный порошкообразный. – М.: Изд-во стандартов, 1993. – 21 с.