

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК ТАДЖИКИСТАНА
ГНУ «ИНСТИТУТ ХИМИИ ИМ. В.И. НИКИТИНА»

На правах рукописи



МУХИДДИНОВ ДИЛОВАР САЙФУЛЛОЕВИЧ

КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЕ ПЕКТИНОВЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ С
ЭКЗО- И ЭНДОТОКСИНАМИ

1.4.4 – Физическая химия

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание учёной степени
кандидата химических наук

Научный руководитель:

доктор химических наук, профессор,
академик Национальной академии
наук Таджикистана Д.Х. Халиков

Душанбе – 2026

СОДЕРЖАНИЕ

Перечень сокращений и (или) условных обозначений	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	14
1.1. Краткое описание полисахаридов: основные представители, свойство, структура.....	14
1.2. Комплексообразующие свойства целлюлозосодержащих материалов как сорбент для ионов поливалентных металлов	14
1.3. Основные представители некрахмальных пектиновых полисахаридов: структура, свойства и применение	20
1.4. Представление о пектиновых полисахаридах: применение, химические свойства, структура	24
1.5. Основные способы получения пектиновых веществ.....	27
1.6. Комплексообразующие свойства пектиновых полисахаридов с катионами металлов и низкомолекулярными соединениями	30
1.7. Основные типы сорбентов для интоксикации организма.....	34
1.8. Билирубин: физико-химические свойства и основные методы экстракции из плазмы крови.....	39
ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ	46
2.1. Характеристика исходных реагентов и рабочих растворов	46
2.2. Методы исследования.....	48
2.2.1. Сбор и подготовка исходного сырья	48
2.2.2. Методика проведения гидролиз-экстракции протопектина корзинки подсолнечника в статическом режиме	48
2.2.3. Количественный анализ функциональных групп пектиновых полисахаридов	49
2.2.4. Методика определения сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов в отношении ионов меди в статическом и динамическом режимах.....	53
2.2.5. Методика определения сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов в отношении ионов урана.....	55
2.2.6. Методика определения сорбционной активности пектиновых полисахаридов в отношении билирубина в статическом режиме	56

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	58
3.1. Оптимизация времени гидролиз-экстракции протопектина корзинок подсолнечника по критерию выхода продукта.....	58
3.2. Комплексообразующие свойства пектиновых полисахаридов с ионами меди в статическом режиме	61
3.3. Ионообменные равновесия в системе пектиновых гидрогелей и ионов меди	63
3.4. Параметры, влияющие на сорбционные ёмкости пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника в отношении ионов поливалентных металлов	74
3.5. Идентификация сорбционных центров в пектиновых полисахаридах методом ИК-спектроскопии.....	89
3.6. Комплексообразующие свойства пектиновых полисахаридов с билирубином.....	98
ВЫВОДЫ	112
ЛИТЕРАТУРА	115
ПРИЛОЖЕНИЕ	125

Перечень сокращений и (или) условных обозначений

ГК - Галактуроновая кислота

ДР - Динамический режим

КП - Корзинка подсолнечника

Кс - Количество свободных карбоксильных групп

Кэ - Количество этерифицированных карбоксильных групп

МГ - Микрогель

ММ - Молекулярная масса

ОС - Олигосахариды

ПВ - Пектиновые вещества

ПП - Протопектин

СР - Статический режим гидролиза

СЭ - Степень этерификации

ННМГ — Набухший необработанный микрогель

НОМГ — Набухший обработанный микрогель

СНМГ — Сухой необработанный микрогель

СОМГ — Сухой обработанный микрогель

ZnМГ - Цинковый комплекс микрогеля

FeМГ - Железный комплекс микрогеля

CaМГ - Кальциевый комплекс микрогеля

ВВЕДЕНИЕ

Одной из перспективных областей применения гидрогелей на основе пектиновых полисахаридов является медицина, где соответствующие компоненты, выделенные из различных источников сырья, могут быть предложены в качестве энтеросорбентов и носителей лекарственных веществ. Следует подчеркнуть, что активное внедрение в современную клиническую практику так называемых эфферентных технологий, направленных на выведение вредных веществ, в частности – разнообразных методик сорбционной детоксикации, ставит перед специалистами две масштабные научно-прикладные проблемы. Первостепенной из них выступает задача точного распознавания и характеристики токсичных метаболитов, вторая же заключается в конструировании высокоселективных сорбционных материалов для их эффективной элиминации. В качестве характерного примера можно рассмотреть ситуацию, возникающую при заболеваниях печени и синдроме механической желтухи. При данных патологических состояниях в биологических средах пациента, а также в просвете желудочно-кишечного тракта наблюдается резкое увеличение содержания пигмента билирубина, что создаёт острую необходимость его экстракорпорального или энтерального удаления с помощью процедур гемо- или энтеросорбции. Именно этим обстоятельством и обусловлены интенсивные изыскания научного сообщества, сфокусированные на создании новых поколений селективных сорбентов, чья основная функция заключается в специфическом связывании и последующем выведении из организма опасных излишков данного токсичного соединения – билирубина.

Актуальность проблемы. В научном арсенале имеются оригинальные разработки и ряд существующих видов сорбционных материалов, обладающих ограниченной способностью к извлечению билирубина из физиологических сред, тем не менее, обозначенная проблема всё ещё не может считаться удовлетворительно разрешённой. Следовательно, инициирование исследовательских работ, нацеленных на поиск эффективных

сорбентов для селективного связывания данного пигмента с применением гидрогелевых матриц, синтезированных на базе высоконабухающих пектиновых биополимеров, способно обеспечить существенный прогресс в данном направлении. В рамках реализации настоящей диссертационной работы созданы и оптимизированы методики синтеза гидрогелевых структур на основе пектинов, извлечённых из разнообразных видов растительного сырья. Ключевой особенностью разработанных методик в данном направлении является возможность тонкого управления степенью поперечной сшивки полимерной сети, а также плотностью и природой активных сорбционных центров. Используя полученные гидрогели в качестве модельных систем, была всесторонне исследована их способность к ионообменному взаимодействию не только с молекулами билирубина, но также с ионами токсичных тяжёлых металлов и широким спектром прочих экзогенных и эндогенных токсических агентов. Путём изучения набухаемости исходных гидрогелей и соответствующих комплексов, выявлен вклад отдельных составляющих свободной энергии. В работе обращено особое внимание на гипотетический обменный процесс, концентрации резинатов и межфазный перенос растворителя на изменение свободной энергии системы.

Цель и задачи исследования. Основной целью представленной работы выступает комплексный анализ хелатообразующей способности пектиновых биополимеров по отношению к ряду эндогенных токсинов, в частности билирубина и опасных катионов металлов, в качестве модельных объектов избраны ионы меди и уранила.

Исходя из обозначенной цели, в качестве ключевых **задач** исследования были определены следующие:

- осуществление сравнительного анализа методик распада протопектина, содержащегося в корзинках подсолнечника с целью разработки оптимальных протоколов получения сорбентов на основе пектиновых полисахаридов в статическом режиме гидролиз-экстракция;

- изучение исходных характеристик полученных сорбентов, включая определение содержания галактуроновой кислоты и степени её этерификации, расчёт кислотного и эфирного чисел, анализ концентрации ионов кальция, оценку степени набухания в различных средах;

- изучение сорбционных свойств пектиновых полисахаридов в отношении катионов металлов, влияния природы катиона металла, pH и концентрации раствора сорбата, а также вариаций условий проведения процесса сорбции на эффективность и динамику связывания;

- оценка эффективности сорбции билирубина материалами на основе пектинов различного ботанического происхождения, включая их целевые модификации в моделируемых условиях *in vitro*, а также в более сложных биологических системах *ex vivo*.

Настоящая работа выполнена в рамках плана научно-исследовательских работ Института химии им. В.И. Никитина НАН Таджикистана по тематике: «Сетчатые структуры природных ионогенных полимеров и создание композиционных гидрогелей на их основе». Государственный регистрационный номер проекта – 0121 TJ 1152.

Методы исследования. В качестве объектов исследования использовались высушенные и измельчённые корзинки подсолнечника (КП). Гидролиз-экстракцию протопектина КП в статическом режиме (СР) проводили в растворе HCl при фиксированных значениях pH, температуры и скорости потока, в закрытой системе в течение 30 мин, при T=85°C, гидромодуле 1:20 и непрерывном перемешивании. Экстракт нейтрализовали гидроксидом аммония и разделяли на три фракции: МГ, ПВ и ОС. Характеристика исходного продукта (содержание остатков галактуроновой кислоты и степень её этерификации, кислотное и эфирное число, содержание ионов кальция) определяли методом титрования, а степень набухания весовым методом. Для анализа соответствующих связей использовали ИК-спектрофотометр с Фурье-преобразованием (FT-IR Spectrum 65 (Perkin Elmer)) с использованием приставки нарушенного полного внутреннего

отражения (НПВО, attenuated total reflection ATR). Растворы билирубина (производство Ferak Berlin) различной концентрации готовили путём растворения навески пигмента в растворе NaOH (pH=12) до концентрации 572,96 мкмоль/л и последующим разбавлением, одновременно контролируя спектрофотометрически при длине волны 535 нм, используя калибровочный график. Исходное и остаточное количество билирубина в плазме крови определяли спектрофотометрическим методом на фотометре Bio Chem SA производство High Technology (США). Математическую обработку экспериментальных данных проводили с использованием стандартного пакета приложения программы Microsoft Excel.

Научная новизна работы:

- Проведён детальный сравнительный анализ влияния временного фактора на процесс гидролиз-экстракции протопектина, выделяемого из корзинок подсолнечника, в статическом режиме. Установлены оптимальные параметры для выхода целевых продуктов и определён их моносахаридный состав, включая микрогель, пектиновые вещества и образовавшиеся олигосахариды.

- Впервые изучены ионно-обменные сорбционные характеристики пектиновых полисахаридов и, в особенности, на их основе полученного микрогеля, в отношении поливалентных катионов металлов. Исследование проводилось как в статических, так и в динамических условиях, базируясь на механизме замещения ионов водорода карбоксильных групп полимерной матрицы.

- Определена и количественно оценена способность пектиновых полисахаридов к извлечению ионов урана из водных растворов в нейтральной и кислой средах.

- Выполнен комплексный анализ ключевых факторов, влияющих на эффективность сорбции ионами металлов пектиновыми полисахаридами из корзинок подсолнечника. Системно исследовано воздействие кислотности среды (pH), исходной концентрации ионов металлов, условий проведения процесса, типа сорбента и химической природы катионов.

- На основании экспериментальных данных по сорбции ионов меди гидрогелями на основе пектинов рассчитаны фундаментальные термодинамические и кинетические параметры процесса: максимальная сорбционная ёмкость (q_m), кажущаяся константа адсорбционного равновесия (K_θ) и изменение изобарно-изотермического потенциала ($\Delta G = -RTLn(K_\theta)$) для реакции ионного обмена.

- Впервые в лабораторных и модельных клинических условиях, в опытах *in vitro* и *ex vivo* исследована комплексообразующая способность пектиновых полисахаридов, выделенных из корзинки подсолнечника, по отношению к билирубину. Установлена зависимость эффективности связывания от вида пектина, концентрации билирубина, природы катионов металлов в составе полимера и т.д.

- Определены роли ионов металлов в составе пектиновых полисахаридов на формирование комплексов пектиновых полисахаридов с билирубином.

Практическая значимость работы. Пектиновые полисахариды и микрогель на их основе как природный полимерный сорбент, можно использовать для очистки проточных и сточных вод от тяжёлых металлов. На основе полученных экспериментальных данных, предлагаемый нами сорбент на основе пектиновых гидрогелей и его комплексы с ионами различных металлов, несомненно, могут служить в качестве препаратов, способствующих удалению токсических соединений из организма в частности билирубина. Полученные результаты будут рекомендованы для использования в Институте гастроэнтерологии и инфекционной больнице Министерства здравоохранения Республики Таджикистан, в качестве методического материала.

Основные положения, выносимые на защиту.

- Закономерности влияния временного фактора на эффективность гидролиза-экстракции протопектина корзинки подсолнечника. Оптимальные продолжительности реакции, обеспечивающие максимальный выход и

целевой химический состав продуктов распада: микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов.

- Сорбционные свойства пектиновых полисахаридов, в частности, микрогеля на их основе, в статическом и динамическом режимах.
- Количественная оценка ключевых параметров, определяющих эффективность сорбционного процесса. Обоснование влияния кислотности среды (рН), исходной концентрации ионов металлов, технологических условий проведения процесса и типа используемого сорбента на ёмкость и кинетику связывания пектинами, выделенными из корзинки подсолнечника.
- Способность пектиновых полисахаридов, выделенных из корзинки подсолнечника, к селективному комплексообразованию с билирубином. Определение прямой зависимости эффективности сорбции от вида сорбента и концентрации билирубина, в опытах *in vitro* и *ex vivo*.
- Роль ионов металлов в составе пектиновых полисахаридов на формирование комплексов пектиновых полисахаридов с билирубином.

Публикации. По теме диссертации опубликовано 7 статей в рецензируемых научных журналах и 23 статьи и тезиса – в материалах конференций. Получен один малый патент Республики Таджикистан.

Апробация работы. Результаты исследования были представлены и обсуждены на следующих конференциях и научных мероприятиях: Международная научно-практическая конференция «Перспективы использования материалов, устойчивых к коррозии, в промышленности Республики Таджикистан» (г. Душанбе, 2018); Узбекско-Казахский Симпозиум «Современные проблемы науки о полимерах» (г. Ташкент, 2018); XV Нумановские чтения «Современное состояние химической науки и использование её достижений в народном хозяйстве Республики Таджикистан» (г. Душанбе, 2019); Республиканская научно-практическая конференция «Инновационное развитие науки» с участием международных организации, (Душанбе, 2020); VIII Всероссийская Каргинская конференция (Полимеры в стратегии научно-технического развития Российской

Федерацией) «Полимеры-2020», (г. Москва, 2020); XVI Нумановские чтения «Достижения химической науки за 30 лет государственной независимости Республики Таджикистан», (г. Душанбе, 2021); V Международная научная конференция «Вопросы физической и координационной химии» (г. Душанбе, 2021); XVII Нумановские чтения «Результаты инновационных исследований в области химических и технических наук в XXI веке» (г. Душанбе, 2022); XVIII Международная научно-практическая конференция «Новые полимерные композиционные материалы. Микитаевские чтения» (г. Нальчик, 2022); Форум молодых учёных государств – участников СНГ «Наука без границ» (Нижний Новгород, 2022); Международная научно-практическая конференция «Фундаментальные и практические аспекты функциональных полимеров» (г. Ташкент, 2023); XVIII Нумановские чтения «Развитие современной химии и её теоретические и практические аспекты» (г. Душанбе, 2023); XIX Нумановские чтения «Развитие фундаментальной и прикладной химии и её вклад в индустриализацию страны» (г. Душанбе, 2024); Узбекско-Таджикский Симпозиум с Международным участием «Современное состояние и перспективы развития науки о полимерах: синтез, структура, свойства и применение» (г. Ташкент, 2024); Международная научно-практическая конференция «Роль естественно-математических и точных наук в развитии инновационных технологий и цифровой экономики» (г. Дангара (Таджикистан), 2025); Международная научно-практическая конференция, посвящённая «Реализации стратегии развития точных и математических наук на 2020-2040 годы» (г. Худжанд (Таджикистан), 2025); XX Нумановские чтения «Современные этапы развития химических и технических наук: актуальные вопросы теории и практики» (г. Душанбе, 2025); Международная научная конференция «Современные проблемы физики конденсированного состояния» (г. Душанбе, 2026).

Объём и структура работы. Диссертация представляет собой рукопись объёмом 126 страниц, состоит из введения и 3 глав, посвящённых обзору литературы, экспериментальной части, результатам исследований и

их обсуждения, выводов. Иллюстрирована 45 рисунками, 9 таблицами. Список использованной литературы включает 119 наименований.

Во введении обосновывается актуальность темы, изложены цель и научная новизна диссертации, практическая ценность и её структура.

В главе I (Литературный обзор) излагается краткое описание полимеров: синтетические и природные полимеры и их основные классы, основные представители полисахаридов и их комплексообразующие свойства с катионами поливалентных металлов, информация о некрахмальных полисахаридах, получение и применение. Представлена информация о пектиновых полисахаридах, применение, химический состав и их структура, основные способы получения пектиновых веществ гидролизом-экстракцией, также о комплексообразующих свойствах пектиновых полисахаридов с катионами металлов и низкомолекулярными соединениями. Представлена структура и виды билирубина и его опасность при высоких концентрациях в организме, основные типы сорбентов для интоксикации организма, методы извлечения билирубина из плазмы крови, анализируются сорбенты, используемые в практике, их недостатки, ограничивающиеся в первую очередь низкой селективностью билирубина и его высокой ценой, при широком спектре применения.

В главе II (Экспериментальная часть) содержится детальное описание методологической базы исследования. Представлено полное и систематизированное описание всего комплекса экспериментальных методов, обеспечивающих воспроизводимость и обоснованность полученных научных результатов. Представлены спецификации использованного сырья (корзинки подсолнечника), химических реактивов и методики приготовления всех рабочих растворов, включая растворы для количественного определения билирубина. Подробно описана технология гидролиза-экстракции протопектина в статическом режиме. Изложены стандартизированные методики для количественного определения ключевых структурно-функциональных параметров синтезированных полимеров: содержание

свободных и этерифицированных карбоксильных групп, определение степени набухания в водной среде, количественный анализ ионов кальция (Ca^{2+}), встроенных в структуру полимера, определение содержания галактуроновой кислоты и степени её этерификации. Описаны экспериментальные подходы для оценки сорбционной ёмкости пектиновых материалов в двух ключевых направлениях: методика определения сорбционной способности по отношению к ионам металлов в зависимости от ионной силы раствора и методика исследования связывания билирубина в контролируемых условиях *in vitro*.

В главе III (Результаты и их обсуждение) всесторонне анализируются экспериментальные данные, полученные автором в ходе исследования. Центральное место занимает изучение процесса гидролиз-экстракции в статическом режиме. Детально рассматривается зависимость выхода и состава конечных продуктов распада протопектина из корзинок подсолнечника от продолжительности реакции. На основе полученных кинетических данных определяются оптимальные временные параметры процесса, обеспечивающие максимальный выход целевых фракций: микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов. Приводятся результаты исследования ионообменного равновесия в системе пектиновых гидрогелей и ионов меди, параметры, влияющие на сорбционные ёмкости пектиновых полисахаридов корзинок подсолнечника, такие как концентрация сорбата, рН-среды, виды сорбента и условия проведения реакции. Методом ИК-спектроскопии проведено определение сорбционных центров пектиновых полисахаридов. Приведены результаты лабораторных и клинических исследований по сорбции билирубина в опытах *in vitro* и *in vivo*, показана высокая сорбционная ёмкость пектиновых полисахаридов и их металлокомплексов в отношении билирубина.

ГЛАВА I. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Краткое описание полисахаридов: основные представители, свойство, структура

Полисахариды представляют собой высокомолекулярные соединения, образующиеся при поликонденсации моносахаридов. Это типичные полимеры, часто построенные из тысяч моносахаридных остатков, причём молекулярная масса отдельных молекул, входящих в состав образца, может существенно различаться. Молекулярная масса полисахаридов колеблется в широких пределах - от нескольких тысяч до нескольких миллионов. В состав гомополисахарида входит один, а гетерополисахарида - несколько типов моносахаридных остатков. Чаще всего в составе полисахаридов встречается D-глюкоза, но широко распространены также полисахариды, содержащие D-маннозу, D-галактозу, D-фруктозу, D-глюкозамин. Нередко полисахариды имеют заместители неуглеводной природы - остатки серной, фосфорной или органических кислот [1]. Наиболее распространённым органическим биополимером является целлюлоза. Целлюлоза присутствует во всех наземных растениях и некоторых водорослях. Так же некоторые микроорганизмы, например бактерии, синтезируют химически чистую целлюлозу. В основном целлюлоза встречается в наземных растениях. Её доля в травянистых растениях составляет 30-40%, в древесине 45-50%, в лубяных волокнах (льна, рами, кенафа, джута и др.) 60-70%, а в хлопковых волокнах свыше 90% [2]. Этот природный неисчерпаемый полимер является источником сырья для производства разнообразных и часто незаменимых материалов и веществ.

1.2. Комплексообразующие свойства целлюлозосодержащих материалов как сорбент для ионов поливалентных металлов

Целлюлоза представляет собой линейный, стереорегулярный, полукристаллический полисахарид, образующийся в природных условиях, при фотосинтезе у растений. Макромолекула целлюлозы состоит из молекул

D-глюкопиранозы, которые соединены друг с другом химическими 1,4-β-гликозидными связями. Целлюлоза в природе включает от 2000 до 3000 мономерных звеньев, но при выделении и отбелке её степень полимеризации снижается. Каждое звено целлюлозы содержит три гидроксильные функциональные группы - один первичный и два вторичных гидроксила (рис. 1.1). Полученные экспериментальные данные убедительно подтверждают теоретическое предположение о присутствии карбоксильных функциональных групп в молекулярной структуре натуральной целлюлозы. В рамках исследования было продемонстрировано, что на каждую тысячу мономерных звеньев глюкозы в полимерной цепи приходится от двух до трёх свободных карбоксильных образований с типичной формулой (-COOH). Эти многофункциональные группы определяют величину сорбционной ёмкости данного материала [3]. Учитывая эти уникальные способности целлюлозы, её используют в качестве сорбента для катионов поливалентных металлов.

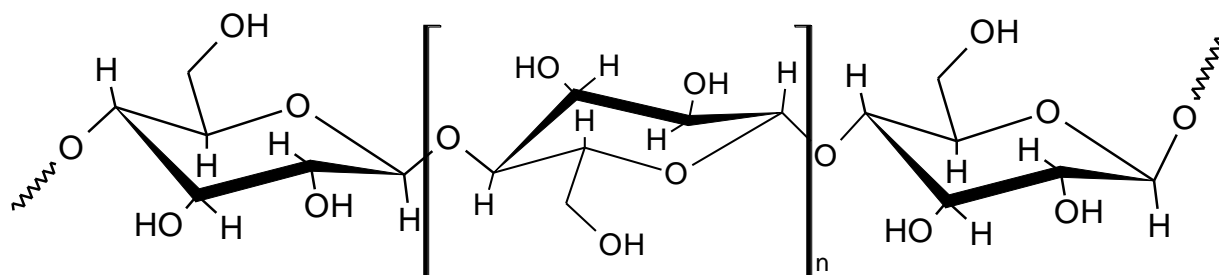


Рисунок 1.1 - Фрагмент макромолекулы линейной целлюлозы

Существует научное предположение, согласно которому кислородсодержащие функциональные группы полимерной матрицы - карбонильные и гидроксильные - способны к координации с ионами металлов [4, 5]. Результаты исследований указывают, что в формировании лабильных комплексных соединений принимают участие не только карбонильные и карбоксильные группы, но также и гидроксильные фрагменты полимерной цепи. Вклад гидроксильных групп целлюлозы в процессы комплексообразования был, в частности, подтверждён при

сравнительном анализе сорбционной ёмкости различных целлюлозных материалов (древесной целлюлозы сульфитной и сульфатной варки, хлопковой и триацетатной целлюлозы) по отношению к сульфату и гидроксиду алюминия [6]. Используя метод ядерного магнитного резонанса (ЯМР), авторы другой работы [7] установили прямое участие карбоксильных и гидроксильных групп в связывании таких катионов, как Ca^{2+} , Na^{+} и Mg^{2+} .

Биосорбция, основанная на применении подобных материалов, рассматривается в качестве перспективной альтернативы традиционным методам извлечения ионов тяжёлых металлов из водных сред. Экономическая целесообразность данного подхода обусловлена тем, что целлюлозосодержащие сорбенты могут быть получены из вторичных ресурсов - отходов сельскохозяйственного и агропромышленного производства, что делает их широкодоступным и низкочастотным сырьём. Важно отметить, что эти материалы одновременно демонстрируют высокую эффективность в процессах сорбции металлов.

Проведённый анализ ряда научных публикаций [8–10] демонстрирует изучение разнообразного растительного сырья в контексте его применения для адсорбции ионов тяжёлых металлов из водных растворов. Исследователи рассматривали широкий спектр материалов, включая древесные опилки, листья растений, ореховые скорлупы, различные виды шелухи, стебли и другие растительные остатки.

Для селективного извлечения ионов кадмия (Cd(II)) изучалась эффективность таких материалов, как рисовая шелуха, листья инжира, кожица гороха и других бобовых бобов, а также кожура цитрусовых (лимонов и апельсинов). Наибольшую адсорбционную способность в этой группе продемонстрировала кожица чёрного гороха.

Сорбционные свойства по отношению к ионам никеля (Ni^{2+}) были успешно выявлены у опилок клёна, белой акации и дуба, а также у волокон кокосовой пальмы.

Очистка водных сред от ионов свинца (Pb(II)) исследовалась с использованием сосновой хвои, бамбуковых и хлопковых волокон, а также пшеничных отрубей. Следует отметить, что значительное извлечение ионов Pb(II) было также зафиксировано при применении кофейной гущи (кори фибрифуги) [8].

В работе [9] в качестве сорбционного материала для удаления ионов меди (Cu(II)) применялись оболочки зернобобовых культур - чечевицы, пшеницы и риса.

Экспериментальные данные [10] указывают, что листья папоротника могут служить эффективным основным сорбентом для извлечения ионов ртути (Hg(II)).

Однако для проведения корректного сравнительного анализа представленных в литературе результатов необходимо систематизировать и учитывать конкретные условия проведения каждого сорбционного эксперимента. В целях объективного сопоставления данных требуется обязательное указание следующих ключевых параметров: начальная концентрация ионов металлов в растворе, влияние концентрации раствора на ёмкость сорбента, зависимость процесса от уровня pH среды, температурный режим, а также воздействие прочих факторов (например, время контакта фаз, гранулометрический состав сорбента).

Авторы [11] в зависимости от pH среды, начальной концентрации и температуры, изучали сорбцию ионов Cd(II) и Pb(II), в экспериментах в качестве биосорбента использовали листья агавы. Следует подчеркнуть, что помимо ранее упомянутых переменных, на эффективность связывания ионов тяжёлых металлов целлюлозосодержащими биополимерными сорбентами оказывают влияние и другие ключевые параметры. К их числу относятся морфологические характеристики сорбционного материала (природа и размер частиц), а также специфика сорбата (химическая природа катиона металла и его исходная концентрация в растворе).

Экспериментально подтверждено, что одним из определяющих факторов является дисперсность сорбента. Исследования демонстрируют прямую зависимость между уменьшением фракции частиц и ростом сорбционной ёмкости. Например, при снижении размера частиц древесных опилок с 1000 до 500 мкм их способность к поглощению увеличивается в два раза [12]. Данный вывод находит подтверждение и в работе [13], авторы которой отмечают увеличение адсорбции ионов металлов на 5–10% с ростом степени помола материала.

Указанный эффект объясняется комплексом структурных изменений, происходящих при механическом диспергировании. Во-первых, при измельчении происходит разрыв части межмолекулярных водородных связей, что приводит к высвобождению дополнительного количества активных гидроксильных групп. Во-вторых, возрастает удельная поверхность материала за счёт дефибрилляции волокон и формирования новой поровой структуры. Этот процесс сопровождается образованием значительного количества мезо- и микропор, что существенно увеличивает общий сорбционный потенциал материала.

Для количественной оценки этих изменений площадь удельной поверхности модифицированных целлюлозных материалов определяют различными физико-химическими методами. Наиболее распространёнными среди них являются метод вытеснения растворителя [14], газовая хроматография с термической десорбцией аргона [15], а также метод адсорбции-десорбции азота (БЭТ-метод) [14, 16].

Стоит обратить внимание, что сырьевой базой для производства адсорбентов, предназначенных для извлечения ионов металлов, могут служить многочисленные отходы сельского и агропромышленного комплексов, образующиеся при переработке плодоовощной продукции. К перспективным материалам относятся морковный жмых, томатные выжимки и аналогичные продукты. Эти доступные материалы, благодаря высокому содержанию пищевых волокон, демонстрируют выраженную способность к

эффективному связыванию ионов тяжёлых металлов в водных растворах. Наличие значительного количества структурных элементов глюкозы и разнообразных реакционноспособных групп в макромолекулах целлюлозы обеспечивает данным сорбентам исключительно высокую поглотительную ёмкость.

Установлена степень извлечения ионов Pb(II) и сорбционная ёмкость в отношении ионов Cu(II) при использовании пшеничной соломы и отрубей [17]. Показано использование сорбента на основе кукурузы для извлечения ионов Pb(II) из водных растворов. Для удаления катионов кадмия (Cd(II)), ртути (Hg(II)), меди (Cu(II)), никеля (Ni(II)), хрома (Cr(III) и Cr(VI)) из промышленных и лабораторных стоков исследователями апробированы многочисленные виды вторичного органического сырья. В перечень эффективных адсорбентов вошли скорлупа грецкого ореха и арахиса, чайные листья, оболочка незрелого миндаля, жмых от производства оливкового масла, высушенные стебли подсолнечника, табачные листья, а также древесные опилки ели, дуба, клёна [18].

Крахмал является важным пищевым продуктом и универсальным биоматериалом, используемым во всем мире для различных целей во многих отраслях промышленности, включая пищевую, медицинскую, текстильную. Универсальность крахмала в промышленном применении во многом определяется его физико-химическими свойствами и функциональными возможностями. Нативные крахмалы используются в пищевой промышленности либо в качестве пищевых продуктов, либо в качестве добавок для загущения, сохранения и улучшения качества в хлебобулочных изделиях, кондитерских изделиях, пастах, супах и соусах, а также майонезах [19]. Крахмал – важное сырьё органического происхождения, легкодоступное в промышленных масштабах для хозяйственной деятельности человека [2]. Являясь природным биополимером, данный полисахарид присутствует в клетках растений в двух основных структурных формах, которые совместно образуют крахмальные зёрна. Эти гранулы включают от 15 до 25% амилозы,

представленной длинными не разветвлёнными, часто спирализованными цепями, и от 75 до 85% амилопектина, имеющего сложную разветвлённую архитектуру из коротких полиглюкозидных последовательностей [20, 21].

Амилозная фракция состоит из линейных последовательностей, насчитывающих от ста до двух тысяч остатков α -D-глюкопиранозы, соединённых между собой α -(1,4)-гликозидными связями. В свою очередь, амилопектин формируется из многочисленных коротких цепей, каждая из которых содержит от 17 до 26 мономерных звеньев α -D-глюкопиранозы. Внутри этих цепей глюкозные остатки соединены α -(1,4)-связями, а точки ветвления образованы α -(1,6)-гликозидными связями. Базовым структурным элементом обеих форм крахмала служит α -D-глюкопираноза в конформации «кресло», что схематично изображено на рисунке 1.2.

Величина молекулярной массы амилозы, варьирующая в зависимости от ботанического источника, находится в диапазоне от 50 000 до 160 000. Молекулярная масса амилопектина существенно выше и достигает 10^5 [21].

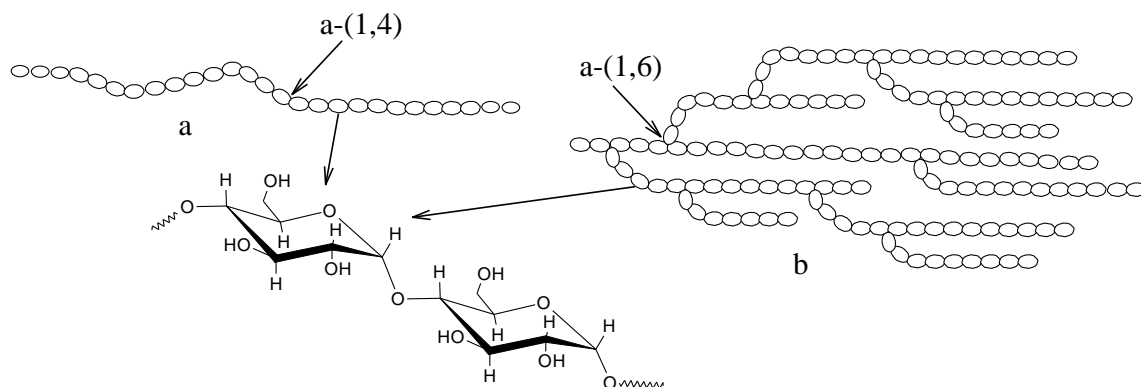


Рисунок 1.2 - Структура крахмала: а – линейная форма крахмала (амилоза); б – разветвлённая структура крахмала (амилопектин)

1.3. Основные представители некрахмальных пектиновых полисахаридов: структура, свойства и применение

Наиболее распространённым полисахаридом, содержащим остатки аминомonosахаридов, является хитин, находящийся в панцирях

ракообразных. Прочные нерастворимые панцири или экзоскелеты омаров, крабов, а также многих насекомых построены в основном из полисахарида хитина [22]. Его так же можно встретить в грибах и некоторых зелёных водорослях. Хитиновый каркас у омаров и крабов усилен за счёт включений карбоната кальция. Для установления строения хитина, его частично подвергли гидролизу, выделяя и анализируя моносахаридный состав. Установлено, что хитин является линейным гомополимером 2-ацетиамидо-2-дезоксид-*D*-глюкозы, участки которого соединены между собой β -(1 \rightarrow 4)-связями, образуя линейный полимер (рис. 1.3.).

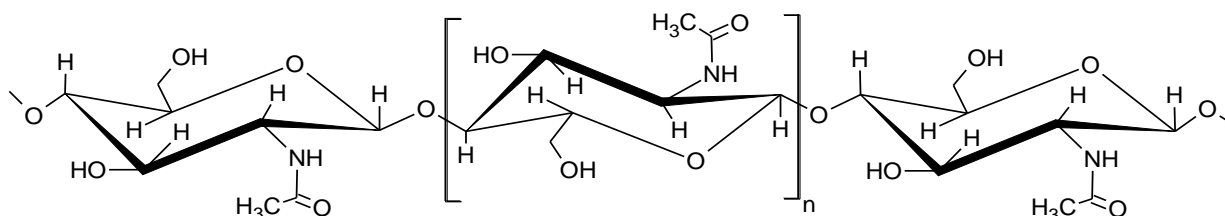


Рисунок 1.3 - Строение природного биополимера хитина

Хитин является аналогом целлюлозы, у которого гидроксильные группы при С-2 замещены ацетиамидными группами [23]. Рентгеноструктурными методами анализа установлено, что элементное звено его макромолекулы аналогично целлюлозе состоит из двух цепей изогнутой конформации с меж- и внутримолекулярными водородными связями.

Хитозан – представляя собой 2-амино-2-дезоксид- β -*D*-глюкан, хитозан синтезируется в процессе реакции деацетилирования хитина (рис. 1.4). Данный биополимер проявляет широкий спектр собственной биологической активности, включая способность снижать уровень холестерина в крови, демонстрировать антиоксидантное, иммуномодулирующее и ранозаживляющее действие, а также характеризоваться высокой степенью биосовместимости и гемосовместимости [24, 25].

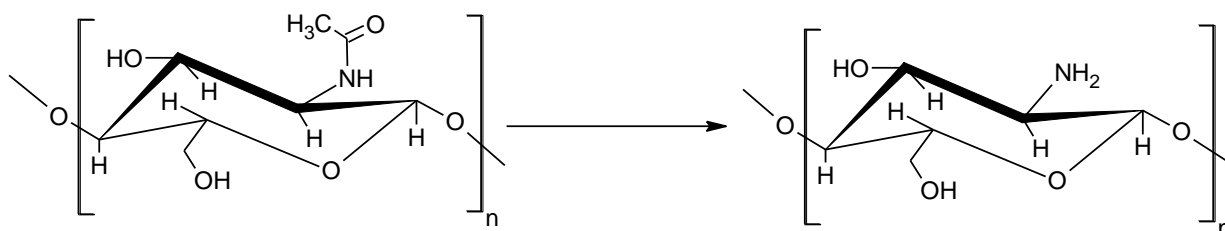


Рисунок 1.4 - Схема получение хитозана из его природного аналога методом деацетилирования

Ключевой характеристикой хитозана является высокая плотность положительных зарядов на его молекулярной цепи, что обеспечивает способность к формированию прочных полимерных плёнок. Производные этого биополимера, полученные путём химической модификации, могут образовывать физические гели и демонстрируют выраженную способность к хелатированию ионов металлов [26]. Комплекс уникальных свойств хитозана - исключительная сорбционная ёмкость, полная биосовместимость с живыми тканями, гипоаллергенность, отсутствие токсичности, способность к биологическому разложению, отличная адгезия, иммуностимулирующий эффект - определяет его широкое практическое применение в различных областях медицины [25].

Основным технологическим ограничением хитозана выступает его нерастворимость в водных средах, что создаёт определённые сложности при использовании. Для преодоления этого недостатка разрабатываются различные методы химической модификации полимера. Одним из перспективных производных является сукцинат хитозана, сохраняющий ключевые свойства исходного биополимера. Данная модификация не только приобретает способность растворяться в воде, но и может образовывать стабильные гидрогели [26, 27].

Альгиновая кислота относится к классу природных полисахаридов, её макромолекула построена из чередующихся остатков β -D-маннуровой и α -L-гулуровой кислот, связанных между собой гликозидными связями (1→4) (рис. 1.5) [28].

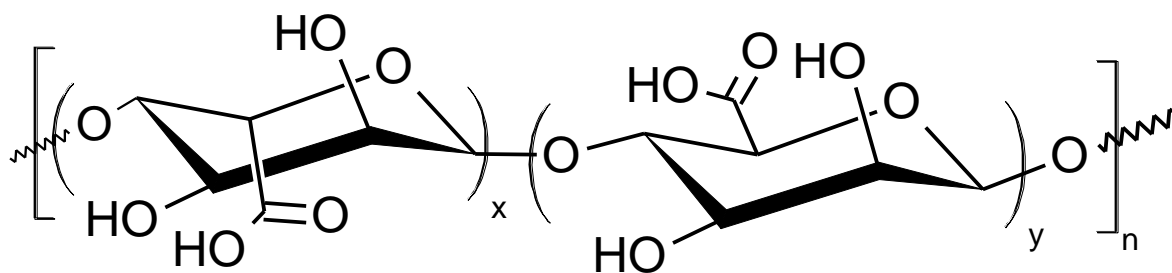


Рисунок 1.5 - Макромолекула альгиновой кислоты

Альгиновая кислота и её соли широко применяются в промышленности, биотехнологии и медицине. Значительная адсорбционная способность этого полисахарида обуславливает его использование в качестве эффективного загустителя и стабилизатора в пищевой индустрии, например, при производстве мороженого, сиропов, соусов и некоторых видов сыров [29].

В медицинской практике наибольшее распространение получили натриево-кальциевые соли альгиновой кислоты. Эти соединения применяются в качестве местных средств, стимулирующих регенеративные процессы, эпителизацию и формирование грануляционной ткани, а также служат вспомогательными компонентами при создании трансдермальных терапевтических систем. Материалы на их основе характеризуются выраженной способностью к сорбции и выведению из организма различных токсинов и ионов тяжёлых металлов.

Фундаментом для создания таких материалов является процесс гелеобразования в альгинатных системах. Его механизм основан на формировании трёхмерной пространственной сетки, приводящем к переходу системы из свободнодисперсного состояния в связнодисперсное [30]. Сшивка полимерных цепей при этом осуществляется за счёт введения ионов поливалентных металлов, которые выступают в роли координационных центров.

1.4. Представление о пектиновых полисахаридах: применение, химические свойства, структура

В течение последних десяти лет полисахариды пектиновой природы получили масштабное внедрение в технологические процессы пищевой промышленности, медицинской и косметической отраслей. Подобная востребованность обусловила значительный практический интерес многочисленных научных коллективов к исследованию структурного состава и комплекса физико-химических характеристик данных биополимеров. Эти многофункциональные природные полимеры, прежде всего, используются в качестве гелеобразователей и стабилизаторов (в технологиях пищевого и фармацевтического производства) комплексообразователей (в химической технологии), как кровяные плазмозаменители (в медицине и фармацевтике), как структурообразователи и загустители (для фармацевтических и косметических целей). Основная характеристика пектиновых полисахаридов обуславливается их комплексообразующими свойствами с катионитами поливалентных металлов и низкомолекулярными соединениями, благодаря наличию различных функциональных групп, таких как гидроксильные и карбоксильные группы в мономерных звеньях полимера.

Пектиновые полисахариды по химической природе представляют собой многокомпонентные высокомолекулярные природные соединения – смесь привитых, сетчатых и линейных сополимеров [31]. Эти природные гетерополисахариды относятся к классу производных полигалактуроновой кислоты, которая составляет их структурную основу. Каркас молекулы пектина формирует линейная последовательность остатков D-галактуроновой кислоты, находящихся в пиранозной форме и связанных между собой α -1,4-гликозидными связями. В состав пектиновых веществ в малом количестве обычно входят L-арабиноза, D-галактоза, реже L-рамноза, D-ксилоза, L-фукоза и др. [32]. Также в составе пектиновых полисахаридов обнаружены белковые компоненты, которые не отделяются в ходе ультрафильтрации и ионообменной хроматографии. Вероятно, белки

образуют с полисахаридами прочные комплексы или ковалентно связаны с ними [33]. Как уже отмечалось выше, пектиновые полисахариды включают остатки галактуроновой кислоты, как основной компонент данного природного полимера. Исходя из этого, пектиновые полисахариды представляют собой полигалактуроновую кислоту, содержащиеся в составе мономерных звеньев две вторичных гидроксильных группы и одну карбоксильную группу, которая частично этерифицирована метиловым спиртом (рис. 1.6). Высокомолекулярные цепи пектина, обладающие преимущественно линейной архитектурой, демонстрируют, как правило, способность к растворению в водной среде. Однако данная растворимость находится в прямой зависимости от нескольких ключевых параметров. Наиболее значимыми из них выступают степень этерификации карбоксильных групп полигалактуроновой кислоты [34], а также величина молекулярной массы самого полимера. Чем выше степень этерификации, тем выше его растворимость в воде, однако, с увеличением молекулярной массы полимера уменьшается его растворимость.

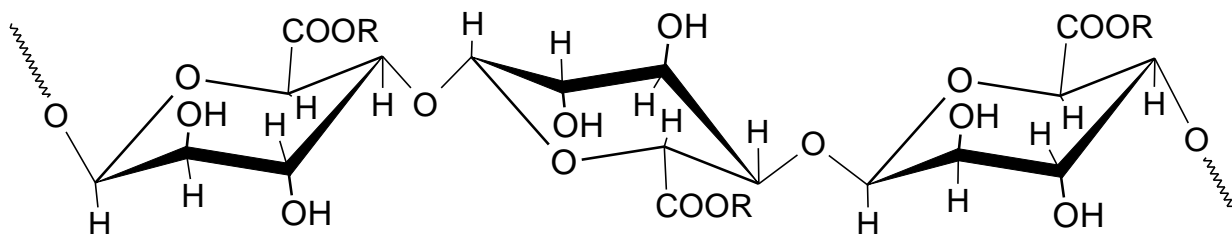


Рисунок 1.6 - Отрыв макромолекулы линейного пектина, R=H - свободные карбоксильные группы и R=CH₃ - этерифицированные карбоксильные группы

Кроме того, эти карбоксильные группы в природных условиях нейтрализованы ионами кальция, образуя сетчатый вид полимера (так называемые кальциевые мостики) за счёт нескольких линейных полимеров (рис. 1.7а). Ионы кальция играют важную роль в стабилизации различных

структур, исполняют роль своеобразных «сшивок» в макромолекулах протопектина [35]. Сетчатые полимеры пектиновых полисахаридов являются нерастворимыми в воде компонентами и принимаются как природные комплексы пектиновых полисахаридов с ионами кальция. Нерастворимость данных полимеров обуславливается высоким молекулярным весом и их сложной структуры. Также имеет место версия образования сетчатого полимера пектиновых полисахаридов водородными связями за счёт ионов водорода гидроксильных групп галактуроновой кислоты и неспаренных электронов атома кислорода у свободной и/или этерифицированной карбоксильной группы (рис. 1.7b), до момента какого-либо внешнего воздействия, а после обработки, например давлением в 200 и 300 МПа, образуется ковалентная связь [36], что делает полимер более прочным.

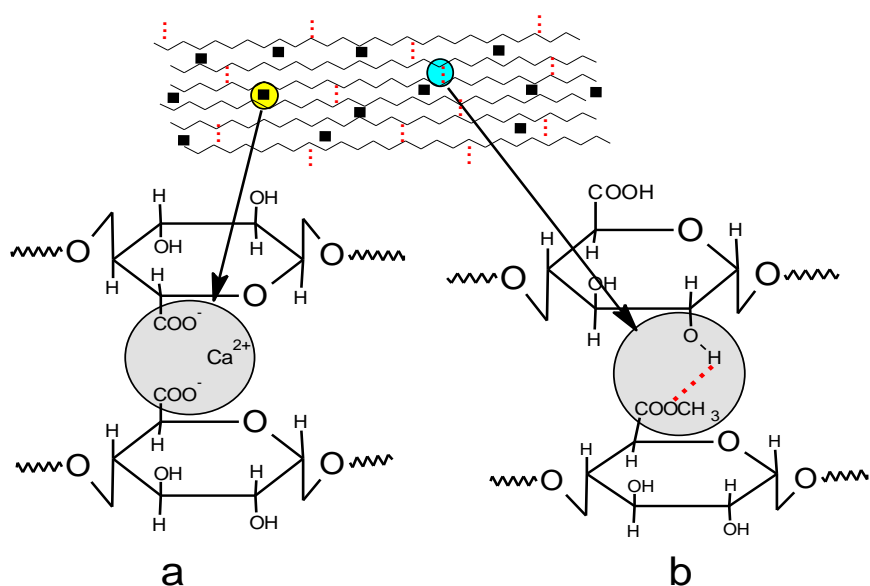


Рисунок 1.7 - Схематическое представление природного сетчатого протопектина

Однако в природе пектиновые полисахариды имеют более сложную структуру. Ионы кальция, образуя кальциевые мостики между отдельными линиями полимера, формируют не только сетчатую, но и разветвлённую форму (рис. 1.8).

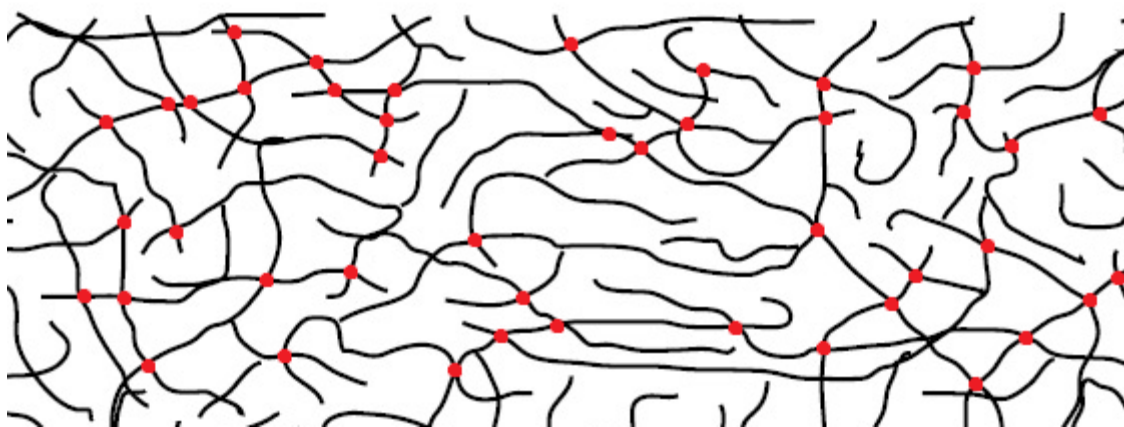


Рисунок 1.8 - Природная структура протопектина

1.5. Основные способы получения пектиновых веществ

В растительных тканях пектиновые соединения присутствуют в двух основных состояниях: в форме, способной растворяться, и в виде нерастворимого комплекса. Технологический процесс извлечения этих веществ из природного материала осуществляется в два ключевых этапа. Начальная фаза заключается в проведении гидролитического расщепления протопектина, результатом которого становится разрыв химических связей, соединяющих макромолекулы пектина с элементами клеточной стенки. Данная химическая трансформация приводит к превращению нерастворимой фракции в растворимые соединения. Последующий этап предполагает экстракцию - переход образовавшихся растворимых пектиновых полимеров из растительной матрицы в жидкую среду.

Реализация первой стадии требует создания высокотемпературных условий с применением растворов определённых агентов: минеральных либо органических кислот, а также различных солей и щелочей. Согласно общепринятой научной позиции, механизм действия гидролизующего реагента заключается либо в удалении поливалентных катионов, ответственных за формирование трёхмерной сетки протопектина, либо в прямом разрушении связей между пектиновыми веществами и целлюлозными волокнами [37].

На итоговый выход целевого продукта воздействует совокупность технологических параметров. Среди наиболее значимых факторов можно выделить строгий температурный режим, временной интервал проведения экстракции, а также химическую природу и уровень кислотности (рН) используемого гидролизующего агента.

В ходе исследований, представленных в [38], был детально проанализирован температурный фактор. Установлено, что трансформация протопектина в растворимое состояние инициируется при достижении порога в 60°C. Дальнейший поэтапный нагрев способствует росту количества полученного вещества. Впрочем, превышение отметки в 100–105°C вызывает деградацию фундаментальной структуры пектинового полимера, что отмечено в источнике [39].

Анализ воздействия типа гидролизующего реагента на количество и характеристики пектиновых соединений из яблочного сырья [40] позволил выявить следующую закономерность. Максимальная продуктивность процесса регистрируется при задействовании соляной кислоты, тогда как минимальный результат демонстрирует применение лимонной кислоты, несмотря на её экологическую безопасность в рамках данной технологии. Оптимальные параметры для извлечения пектина были определены при кислотности среды рН 1,6–1,8, температурном режиме 95°C и длительности гидролиза, составляющей 60 минут.

Среди доступных видов растительного сырья особый интерес представляют корзинки подсолнечника, служащие источником ценного низкометилированного пектина. Для его экстракции в качестве агентов гидролиза применяют растворы щавелевокислого аммония [41], а также соляной, фосфорной и щавелевой кислот [42]. В случае же переработки кожуры цитрусовых фруктов спектр используемых кислот расширяется: в работах [43, 44] применяются растворы соляной, фосфорной, сернистой и серной, азотной, лимонной, уксусной кислот, при этом оптимальный диапазон кислотности среды сохраняется в пределах рН 1,6–2,0.

На основе исследований, изложенных в источниках [40,45], был предложен инновационный подход к синтезу электроактивированной воды, предназначенной для использования в качестве основного агента гидролиза. В дальнейшем учёные [46] опытным путём продемонстрировали, что двухстадийная процедура выделения пектина из яблок с применением такой воды обладает существенными технологическими преимуществами перед одностадийным аналогом. Данная модификация процесса не только способствует значительному повышению общего выхода целевого вещества, но и ведёт к оптимизации его ключевого функционального свойства — способности к гелеобразованию. В обобщающем виде, интеграция электроактивированной воды в этапы гидролиза и экстракции обеспечивает двукратный прирост эффективности извлечения пектиновых полисахаридов, как это подтверждается данными работы [47].

Отдельным важным параметром процесса является гидромодуль. В исследовании [48] было определено его оптимальное значение, необходимое для инициирования кавитационного разрушения стенок растительных клеток. Диапазон этого параметра варьируется от 1:3 до 1:12 в зависимости от конкретной природы используемого сырья. Важным технологическим нюансом при гидролизе-экстракции протопектина, в особенности из источников низкометилированного пектина, является исключение контакта экстракта с металлическими поверхностями оборудования. Нарушение этого правила приводит к нежелательной реакции - образованию устойчивых комплексов пектина с катионами металлов, что негативно сказывается на качестве конечного продукта.

Изучая литературные данные, посвящённые способам получения пектиновых веществ, можно встретить многочисленные работы авторов, изучающих такие факторы, как природа сырья, температура, рН раствора гидролизующего агента, продолжительность процесса, условия проведения и т.д., влияющих на выход и качество целевого продукта. В каждой из этих работ установлены оптимальные условия для отдельных влияющих

факторов. Кажущееся многообразие описанных выше методик экстракции пектиновых полисахаридов из различных видов растительного сырья на первый взгляд может указывать на отсутствие универсальных принципов управления данной технологией. Тем не менее, при детальном рассмотрении совокупности экспериментальных данных выявляется чёткая системная зависимость. Ключ к управлению процессом заключается в контроле над двумя фундаментальными стадиями: во-первых, непосредственно кислотным гидролизом протопектина, а во-вторых, сопряжёнными с ним диффузионными явлениями. К последним относится перенос катализирующих агентов (ионов водорода) вглубь структуры клеточной стенки и последующее перемещение образовавшихся целевых молекул пектина в объем экстрагирующего раствора.

Очевидно, что кинетика и эффективность каждой из этих стадий находятся в прямой зависимости от комплекса взаимосвязанных факторов. К ним относятся ботаническая природа и гистологическое строение исходного сырья, степень его измельчения, кислотность (pH) рабочей среды, температурно-временные параметры проведения реакции и другие переменные. Таким образом, выбор конкретного технологического регламента и проектирование соответствующих производственных мощностей являются задачей многокритериальной оптимизации. Окончательное решение должно базироваться на тщательной оценке таких аспектов, как специфика сырья и состав сопутствующих веществ, экономическая эффективность предлагаемого метода, а также целевые функциональные требования, предъявляемые к конечному пектиновому продукту в той или иной области его применения.

1.6. Комплексообразующие свойства пектиновых полисахаридов с катионами металлов и низкомолекулярными соединениями

Как уже отмечалось выше, пектиновые полисахариды обладают уникальными комплексообразующими свойствами. Продукты питания с

пониженным содержанием сахаров направляют пищевую промышленность развивать здоровые продукты, не затрагивая текстуру и органолептические свойства изделий. Пектиновые вещества являются неоценимыми продуктами, способствующими выводить из живого организма тяжёлые и радиоактивные металлы. Поэтому в рационы профилактического питания шахтёров, металлургов, работников АЭС и т.п. включены эти уникальные природные соединения [49]. Свободные карбоксильные группы обеспечивают связывание многих поливалентных токсичных металлов, выводят их из организма. При реакции ионного обмена между карбоксильными группами пектина и ионов металлов образуются пектинаты (в отличие от солей других органических кислот), не распадающиеся при протекании биохимических процессов в живом организме. Пектиновые вещества, обладающие модифицированной структурой и, как следствие, новыми физико-химическими характеристиками, способностью к комплексообразованию и выраженной биологической активностью, находят всё более широкое применение в медицинской сфере. Они эффективно используются в качестве средств, продлевающих терапевтический эффект лекарственных препаратов, выполняют функцию заменителей плазмы, выступают основой для создания бактерицидных средств и других биоактивных соединений. Несмотря на то, что класс кислых полисахаридов, к которому относятся и пектины, изучен в целом менее детально, в последние годы наблюдается значительный рост количества научных работ, посвящённых направленной химической модификации пектиновых молекул. Этот исследовательский интерес в значительной мере стимулирован открытием их выраженных иммуномодулирующих свойств, а также высокой терапевтической перспективностью создаваемых на их основе препаратов [50, 51]. Ярким примером такой работы является исследование [52], в рамках которого авторами был синтезирован устойчивый комплекс пектина с ионами кальция. Метод получения основывался на процессе ионотропного гелеобразования, ключевым механизмом которого является реакция ионного

обмена между катионами кальция и протонами карбоксильных групп, входящих в состав пектиновой макромолекулы. Данный комплекс имеет возможность удерживать в себе до 56,3% транс-коричной кислоты – регулятора роста растений, путём её сорбции из спиртового раствора. Методом ИК-спектроскопии подтверждено образование комплекса пектината кальция, где показано чёткое поглощение полос характерного для функциональных групп исходного пектина и пектината после сшивки макромолекул пектина ионами кальция.

Пектиновые полисахариды не только используются как носители активных компонентов, но и участвуют в биохимических процессах, протекающих в растениях, в частности для синтеза различных органических соединений, необходимых для быстрого получения доступных запасов энергии. Установлено что пектиновые полисахариды влияют, на рост семян *Lycopersicon esculentum* (томата съедобного) и *Cucumis sativus L.* (огурца посевного) [53], играют роль стимулятора роста семян, роста корней, проростков *Triticum aestivum L.* (пшеницы мягкой) и *Secale cereale L.* (ржи посевной) [54]. Показано, что частицы пектината кальция стимулируют рост суспензии клеток растений рода *Vinca* [55]. При взаимодействии натриевой соли пектиновой кислоты со степенью солеобразования 35% с катионами металлов получены новые водорастворимые комплексы пектината натрия с кобальтом и никелем [56]. Изучена антимикробная активность данных комплексов пектината натрия на пяти музейных штаммах грамположительных, грамотрицательных бактерий и грибов. Установлено, что натриевая соль пектиновой кислоты обладает наименьшей антимикробной активностью по сравнению с металлокомплексами. Среда исследуемых образцов комплексов пектината натрия с кобальтом обладает антимикробным действием при концентрации 2,5-10 мас%. Так же на основе реакции ионного обмена синтезирован новый комплекс пектината натрия с биологически важными элементами, изучены закономерности комплексообразования пектината натрия с катионами кальция и железа. В

опытах *in vivo* показана способность комплекса к восстановлению параметров крови, что свидетельствует об эффективности данного комплекса как восстановителя компонентов крови в случае токсического воздействия гемолитических ядов [57]. Изучена иммуномодулирующая способность металлокомплексов магния, полученных на основе полигалактуроната и пектината натрия, способствующих уменьшать иммуносупрессивный эффект цитостатики циклофосамида, снижающего количество иммунных клеток в крови. Результаты исследований в *in vivo* также свидетельствуют о способности данных соединений как восстановителей в крови количества важнейших компонентов – белых телец (лейкоцитов) [58]. Как указано в [59], исследована устойчивость пектинатов двухвалентных металлов и свекловичного пектина, методом равновесного диализа при прохождении через мембраны для прогнозирования их биологической доступности. В процессе диализа образования катионов меди (II) не наблюдалось, что свидетельствует об устойчивости пектината меди. В случаях пектинатов железа (II) и кобальта (II) наблюдалось образование свободных катионов металлов, хотя ионы железа образовались сразу, а ионы кобальта только через 28 часов после диализа. Пектинаты железа (II) и кобальта (II), высвобождая катионы биогенных металлов, способствуют практическому применению данных комплексов в качестве носителей ионов железа и кобальта в терапии гипохромных анемий. При смешивании свекловичного пектина и ацетатов металлов получены пектиновые комплексы с ионами меди и свинца [60]. Методами дериватографии и потенциометрии определены наличие, положения и количество молекул воды в нерастворимых пектинатах меди и свинца. Методом спектроскопии ЭПР доказано присутствие и содержание координационной воды в высушенных пектинатах металлов при 120°C в течение 8 ч. Результаты исследования свидетельствуют о целесообразности использования пектинатов меди и свинца в качестве антидотов тяжёлых и токсичных металлов. Изучены [61] константы обмена полиуронатов натрия, калия, магния и кальция на ионах

биоогенных (Mg^{2+} , Ca^{2+}) и токсичных (Sr^{2+} , Ba^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+}) металлов. На основе полученных результатов установлен дифференцированный выбор полиуронатов (пектинатов, альгинатов, полигулуронатов, полиманнуронатов) как лекарственных средств, способствующих связыванию токсичных металлов, не нарушая баланса жизненно важных минеральных элементов в биологических тканях и жидкостях. Синтезирован комплекс цитрусового пектина с Диклофенаком согласно авторами работы [62] (рис. 1.9). Образование молекулярного комплекса пектина с Диклофенаком доказано методом ИК-спектроскопии. В ИК-спектре проявляются полосы поглощения, отличающиеся от полос поглощения, характерных для исходного пектина и Диклофенака. Так же проведены фармакологические и токсикологические исследования на белых мышах. Установлено, что комплекс молекулярного пектина с Диклофенаком приводит к значительному снижению токсичности и язвеногенного действия на желудок НПВС Диклофенака.

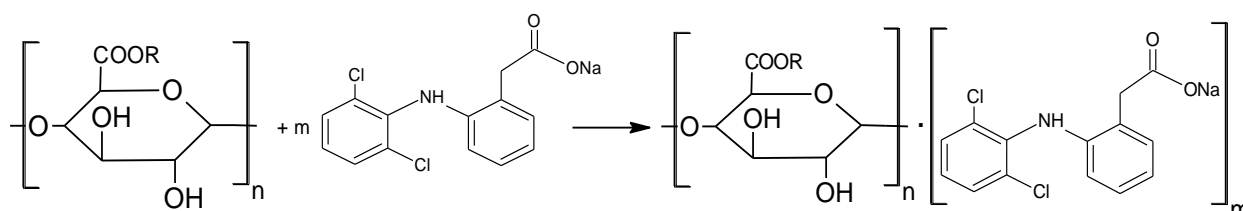


Рисунок 1.9 - Схема образования молекулярного пектинового комплекса с Диклофенаком ($R = -H/-CH_3$)

1.7. Основные типы сорбентов для интоксикации организма

Спрос на продукты питания с пониженным содержанием сахара направляет пищевую промышленность развивать здоровые продукты, не затрагивая текстуру и органолептические свойства изделий. Применение в медицинской практике нейтральных полисахаридов, таких как целлюлоза, крахмал и декстран, наделённых улучшенными физико-химическими параметрами, способностью к образованию комплексов и целебными

свойствами, демонстрирует стабильно растущую динамику. Данные биополимеры успешно функционируют в роли агентов, пролонгирующих эффект фармакологических средств, служат эффективными субститутами плазмы крови, входят в состав антибактериальных препаратов и ряда других терапевтически ценных соединений. В противоположность этому, кислые полисахариды, в категорию которых входят пектиновые вещества и их различные комплексы, исследованы существенно менее подробно по сравнению с их нейтральными аналогами. Несмотря на данный пробел, научная литература содержит множество свидетельств, подтверждающих интенсивное изучение методов химической модификации пектинов. Этот устойчивый исследовательский тренд напрямую обусловлен выявленной способностью данных соединений и созданных на их основе лекарственных форм оказывать выраженное иммуномодулирующее воздействие на организм, что отражено в работах [63, 64].

В период многих заболеваний возникает состояние, которое именуется эндогенной интоксикацией. Перечень эндогенных токсинов разнообразен. Эндотоксины осуществляют прямое или опосредованное действие на эффекторные органы, клетки и субклеточные структуры. При лечении эндогенных токсинов удалению из организма могут подлежать клетки крови, иммунные комплексы, иммуноглобулины, антигены и другие компоненты [65, 66]. Одним из актуальных клинических методов эфферентной терапии, направленных на элиминацию токсических соединений из кровотока, выступает процедура гемосорбции. Данная технология реализуется экстракорпорально: кровь пациента в непрерывном режиме пропускается через специальный гемосорбционный патрон, содержащий активный сорбент (процесс, известный как гемоперфузия). В стандартном режиме проведения процедуры через сорбент последовательно проходит весь объём циркулирующей крови пациента.

Ключевыми факторами, определяющими терапевтическую эффективность и безопасность гемосорбции, являются специфика

используемого сорбционного материала, его оптимальный объём, а также частота и количество сеансов лечения. Эти параметры не являются универсальными и подлежат строгой индивидуализации. Их выбор осуществляется медицинскими специалистами на основе комплексной диагностики выявленных патологических процессов и динамической оценки текущего состояния пациента в условиях лечебного учреждения [67].

Эффективное извлечение из кровотока низкомолекулярных гидрофильных соединений, к которым относятся креатинин и мочевины, достигается с помощью метода диализа. Данная технология базируется на использовании селективной полупроницаемой мембраны, поры которой калиброваны таким образом, чтобы обеспечить свободную диффузию лишь небольшим молекулам, одновременно блокируя прохождение компонентов с большим гидродинамическим объёмом. К последним относятся жизненно важные белки, полисахариды и прочие высокомолекулярные составляющие крови.

Тем не менее, диализ демонстрирует низкую эффективность в отношении удаления гидрофобных токсинов, способных образовывать прочные связи с плазменными альбуминами, а также токсичных соединений белковой природы и прочих веществ с высокой молекулярной массой. Для решения задачи очистки крови от подобных структур были разработаны и внедрены в клиническую практику адсорбционные методики. Исторически первыми сорбционными материалами, применявшимися на ранних этапах развития эфферентной терапии, были носители на основе активированного угля. Данные сорбенты обладали способностью неспецифически связывать широкий спектр токсичных молекул, однако их эффективность и, что особенно важно, селективность были существенно ограничены.

С течением времени акцент в исследованиях сместился в сторону создания высокоселективных сорбционных систем, предназначенных для целенаправленного удаления молекул определённого класса, таких как специфические токсичные метаболиты, при минимальном воздействии на

физиологические компоненты крови. Фундаментальный принцип конструирования таких умных материалов заключается в ковалентном закреплении (иммобилизации) на поверхности химически инертного носителя органических лигандов. Эти лиганды обладают строго определённой структурой, обеспечивающей высокое сродство (аффинность) к целевым токсинам, что приводит к образованию стабильных комплексов «сорбент-токсин» и их последующему удалению из кровеносного русла [68].

Сорбенты способны извлекать из желудочно-кишечного тракта большое количество веществ, азотистых шлаков, продуктов катаболизма. Они в разной степени связывают микробные клетки и их токсины, аминокислоты, ароматические и свободные жирные кислоты, так же снижают в крови уровень свободного холестерина [69]. В работах [70-72] представлены данные по сорбентам и их использованию в клинических условиях. Используемые сорбенты для очистки биологических жидкостей - активированные угли (уголь, торф, скорлупа орехов, нефтяные продукты, а в последнее время синтетические материалы - полимеры).

Следуя литературным данным, можно заметить, что ни один из углеродных сорбентов в полной мере не отвечает требованиям, предъявляемым к сорбентам для медицины [73]. В настоящее время большое внимание уделяется исследованиям возможности применения энтеросорбентов в качестве носителей для иммобилизации биологически активных соединений с целью создания препаратов пролонгированного действия. После десорбции иммобилизованного вещества эти сорбенты способны поглощать токсины различной природы [74, 75]. Более того, целенаправленная иммобилизация разнообразных биологически активных соединений на поверхности энтеросорбентов представляет собой эффективную стратегию для значительного повышения их сорбционной ёмкости и избирательности действия по отношению к определённым мишеням [76, 77].

Особое внимание в современных исследованиях уделяется разработке композитных сорбционных материалов, модифицированных белковыми молекулами. Выбор конкретного белка-лиганда позволяет целенаправленно программировать функциональные характеристики конечного продукта, создавая таким образом энтеросорбенты со специфическими, заранее заданными свойствами, такими как селективное связывание патогенов, токсинов или аллергенов [78, 79].

В современной практике создания медицинских сорбентов применяются материалы, относящиеся к двум фундаментальным категориям. Первую категорию составляют неселективные (универсальные) адсорбенты, типичным примером которых служит активированный уголь. Данный материал характеризуется способностью поглощать широкий спектр разнообразных органических веществ. Сорбционные свойства таких систем определяются распределением пор по размерам, что позволяет им эффективно связывать как так называемые «средние молекулы» (пептиды с молекулярной массой в диапазоне 500–5000 Да), так и более крупные белковые структуры с массой от 10 000 до 50 000 Да. В эту же группу включены многочисленные синтетические полимерные сорбенты общего действия [80–82].

Ко второй категории принадлежат селективные (избирательные) сорбенты. Они представляют собой искусственно созданные матрицы, на поверхность которых ковалентно закреплены специфические лиганды. Эти лиганды обладают высоким структурным сродством к определённым целевым соединениям, что обеспечивает их селективное связывание и удаление. В числе таких мишеней могут быть не только низкомолекулярные токсины, но и сложные биополимеры, например, бактериальный эндотоксин (липополисахарид) [83, 84].

Для применения в экстракорпоральных процедурах очистки крови наиболее часто разрабатываются органические полимерные носители на основе сшитого полистирола, который может использоваться как в

неизменённом виде, так и с введёнными на его поверхность функциональными группами для модификации свойств [85].

Отдельный интерес в медицинских целях вызывают неорганические адсорбенты, например, цеолиты или силикагели, благодаря их способности к ионообменному связыванию различных заряженных частиц. Однако ключевым ограничением для их прямого применения в гемосорбции является существенно более низкая биосовместимость по сравнению с органическими аналогами, что исключает возможность их непосредственного контакта с кровью и требует специальных решений, например, микрокапсулирования [86].

1.8. Билирубин: физико-химические свойства и основные методы экстракции из плазмы крови

Билирубин (рис. 1.10) представляет собой естественный продукт метаболизма, образующийся в ходе физиологического процесса катаболизма гемсодержащих белковых соединений. К числу основных предшественников билирубина относятся гемоглобин, миоглобин и цитохромы, схема их взаимосвязи отражена на рисунке 1.11.

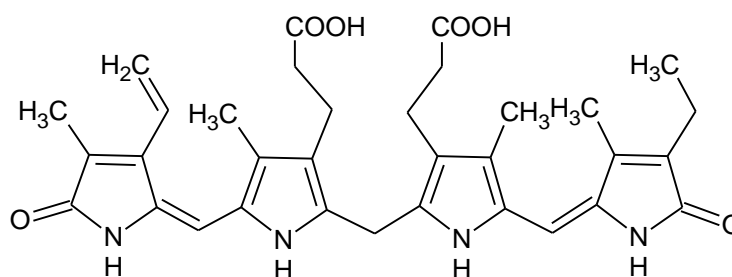


Рисунок 1.10 - Структура прямого билирубина

Основная доля этого пигмента генерируется при распаде гемоглобина, который осуществляется специализированными клетками так называемой ретикуло-эндотелиальной (или макрофагальной) системы. Данные клетки локализованы в ряде органов и тканей, включая костный мозг, селезёнку,

лимфатические узлы и, что особенно важно, печень, которая играет центральную роль в дальнейшем превращении и экскреции данного вещества.

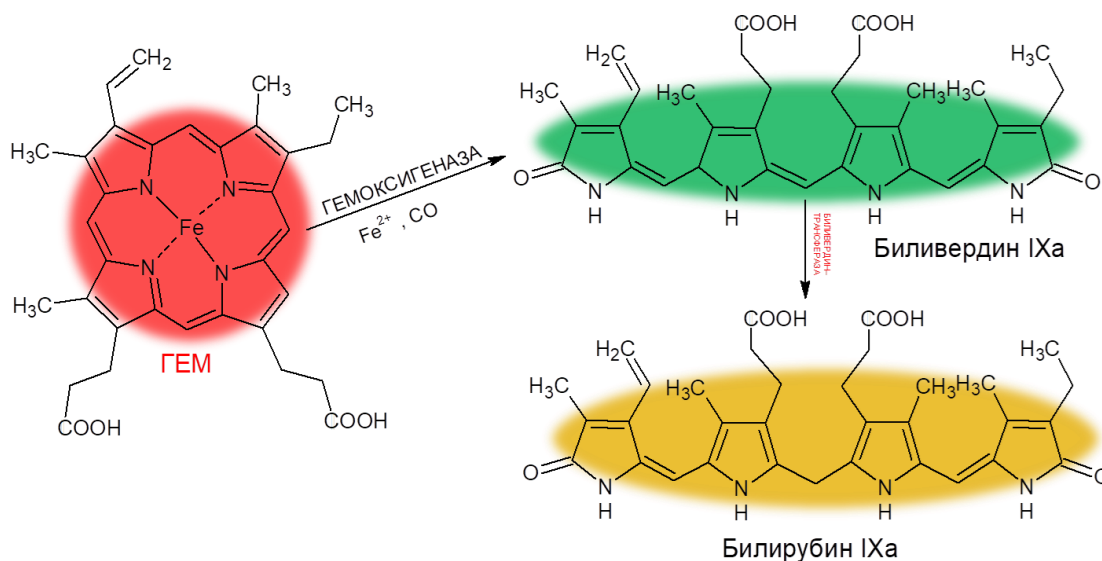


Рисунок 1.11 - Продукт катаболизма гемсодержащих белков: где красный пигмент - гем; зелёный пигмент - биливердин IXa и жёлтый пигмент - билирубин IXa

Затем ферментная глюкуронилтрансферазная система печени присоединяет к свободному билирубину глюкуроновую кислоту (рис. 1.12) и этот конъюгированный билирубин определяется в крови как прямой, который выводится из организма с желчью и мочой.

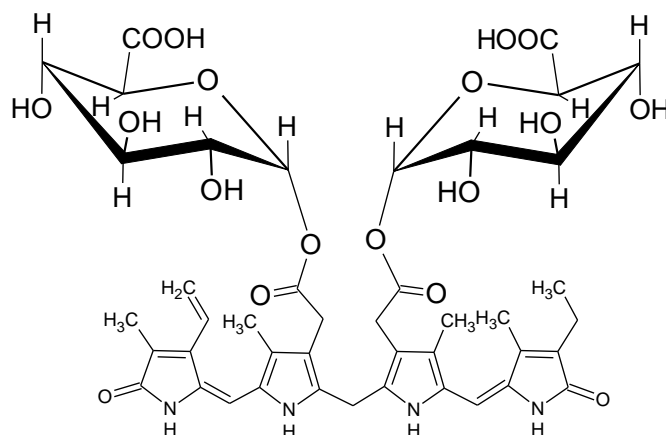


Рисунок 1.12 - Диглюкуронид билирубина

Непрямой билирубин является жирорастворимым, проходит в ткани и характеризуется гистотоксичностью [87, 88]. Прокрашивание кожных покровов и слизистых оболочек наблюдается при достижении уровня непрямого билирубина 68 мкмоль/л [89]. При пиковых концентрациях непрямого билирубина в крови применяются экстренные методы его выведения, вплоть до заменного переливания крови или внутривенного введения альбумина [88]. Также разрабатываются различные методы, способствующие уменьшению его количества в организме.

Экстремально повышенный уровень билирубина в организме обладает выраженной токсичностью для клеточных митохондрий, что в клинической картине наиболее часто и ярко проявляется развитием серьёзных дисфункций со стороны центральной нервной системы [90]. Установлено, что индуцированный гипербилирубинемией стресс эндоплазматического ретикулума (так называемый ER-стресс) является ключевым патогенетическим звеном, запускающим каскад провоспалительных реакций и приводящим к апоптозу - программируемой гибели нейронов [91]. Результаты новейших научных изысканий убедительно подтверждают высокий нейротоксический потенциал избытка данного пигмента, представляющего значительную опасность, прежде всего, для клеток нервной ткани, включая структуры головного мозга [92-94].

В настоящее время наблюдается возрождение активного научного и клинического интереса к роли патологических концентраций билирубина в генезе неврологических расстройств у новорождённых. Многочисленные исследования, особенно акцентированные на проблематике, связанной с преждевременными родами, вновь привлекают пристальное внимание медицинского сообщества во всём мире, подчёркивая актуальность данной проблемы [95-98].

В научной литературе также появляются единичные публикации, указывающие на возможную связь гипербилирубинемии в постнатальном периоде с развитием нарушений слуха, что особенно актуально для регионов

с ограниченными экономическими ресурсами [99]. Совокупность этих данных служит веским аргументом в пользу признания выраженного токсического эффекта, который оказывают высокие концентрации билирубина на наиболее уязвимую мишень - развивающуюся нервную систему младенцев.

На текущий момент отсутствуют исчерпывающие клинические доказательства, которые подтверждали бы повышенную восприимчивость к нейротоксическому действию билирубина у других категорий пациентов из групп риска, характеризующихся потенциальной недостаточностью антиоксидантной защиты. К таким группам могут относиться лица пожилого и старческого возраста, пациенты в критических состояниях, а также больные, перенёвшие сепсис.

Гипербилирубинемия является типичным лабораторным маркером и клиническим проявлением широкого спектра патологий печени. К ним относятся, в частности, первичный билиарный цирроз, цирроз печени различной этиологии, фульминантный гепатит, поражения печени токсического и вирусного генеза, послеоперационный гепатит и множество других заболеваний, ассоциированных с нарушением функции этого органа.

Безусловно, концентрация билирубина в крови служит важным клиническим индикатором, отражающим степень нарушения печёночных функций, однако его непосредственная патогенетическая роль в развитии упомянутых заболеваний до сих пор окончательно не установлена и остаётся предметом научных дискуссий. Более того, согласно ряду современных концепций, умеренное повышение уровня этого пигмента может рассматриваться как компонент защитной реакции организма при патологиях, сопровождающихся оксидативным стрессом. Предполагаемые механизмы такой протекции связывают со способностью билирубина к модуляции иммунного ответа, ингибированию процессов фосфорилирования белков и воздействию на ключевые внутриклеточные сигнальные пути, преимущественно в клетках сосудистого эндотелия [100].

Тем не менее, экстремально высокие концентрации билирубина, по всей видимости, действительно обладают цитотоксическим действием, поскольку целенаправленное удаление этого пигмента из кровотока с помощью специфических сорбентов в ряде случаев приводило к объективному улучшению клинического течения различных заболеваний. Впрочем, нельзя полностью исключить, что положительный эффект такой процедуры был обусловлен не столько элиминацией самого билирубина, сколько параллельным удалением других, неизвестных или неучтённых токсичных соединений, также захватываемых сорбентом.

Известно, что значительная часть избыточного билирубина в плазме прочно связывается с альбумином, образуя комплекс, который впоследствии выводится из организма. Именно на этом принципе основана распространённая терапевтическая практика для пациентов с выраженной гипербилирубинемией, заключающаяся в инфузии донорской плазмы или растворов альбумина с целью увеличения связывающей ёмкости крови. Однако данный метод несёт в себе определённые риски, такие как потенциальная передача вирусных инфекций или развитие реакций гиперчувствительности, что ограничивает его применение и стимулирует поиск более безопасных альтернатив.

Механизм развития и прогрессирования гипербилирубинемии при печёночной недостаточности остаётся предметом изучения многих исследователей. Известно, что билирубин имеет гидрофобные свойства до того, как он конъюгируется с глюкуроновой кислотой. Образованные моно- и диглюкурониды обладают гидрофильностью, что способствует их переносу через каналикулярные мембраны гепатоцитов в желчь [101]. Однако транспорт представляется невозможным при патологиях печени, сопровождающихся нарушением анионного транспорта глюкуронидов, который осуществляется посредством специфического транспортирующего полипептида 2, 1B1, 1B3 [102, 103]. Купферовские клетки при печёночной недостаточности (при холестазах, стеатозе, гепатите, нарушении перфузии

ткани печени) высвобождают цитокины, которые также ингибируют выхождение конъюгированного билирубина в желчные протоки, в результате чего происходит накопление глюкуронидов в крови [104, 105]. Существует и другой, технологически сложный метод детоксикации, основанный на диализе крови через раствор альбумина. К числу клинических систем, реализующих этот принцип, относятся MARS (Molecular Adsorbent Recirculating System) [106], SPAD (Single-Pass Albumin Dialysis) [106] и Prometheus [108]. Тем не менее, данный подход не лишён существенных ограничений, главным из которых, помимо прочих технических недостатков, является чрезвычайно высокая стоимость процедуры, что существенно сужает возможности его повсеместного клинического внедрения.

В качестве многообещающей и экономически более доступной альтернативы были разработаны специализированные адсорбционные колонки японского производства, такие как Plasorba BR-350 (компания Asahi Medical) [109] и Medisorba BL-300 (компания Kuraray). Активным лигандом в этих системах выступает положительно заряженная четвертичная аммониевая соль, электростатическое взаимодействие которой позволяет эффективно связывать анионные молекулы билирубина за счёт отрицательного заряда на их карбоксильных группах. Однако данный лиганд характеризуется относительно низкой избирательностью действия. С целью минимизации неспецифической адсорбции полезных компонентов крови поверхность сорбента Medisorba BL-300 имеет специальное покрытие из гидроксиэтилметакрилата, которое повышает биосовместимость и способствует росту селективности по отношению к целевым токсинам. В работе [110] изучена сорбция билирубина модифицированными оксидом кремния аминокислотами, за счёт чего увеличились значения сорбционной способности сорбента, на модельных растворах, приготовленных из стандартного реагента. Клинические испытания подтвердили способность адсорбционных колонок эффективно снижать концентрацию билирубина в системном кровотоке [109]. Тем не менее, необходимо отметить, что их

сорбционная ёмкость за одну процедуру гемоперфузии ограничена: данные системы способны извлечь лишь от 30 до 50% от общего содержания пигмента, несмотря на достаточно значительный объём сорбента, составляющий 300–350 мл.

Таким образом, из приведённого обзора биологической роли билирубина следует, что это соединение при определённых условиях проявляет выраженную полиорганную токсичность, ключевым механизмом которой является дестабилизация фундаментальных клеточных процессов. Логичным следствием данного вывода является активная исследовательская деятельность, направленная на создание высокоэффективных сорбционных материалов для удаления избытка этого пигмента из организма. Однако, несмотря на демонстрацию многими разработками исключительной эффективности в модельных экспериментах *in vitro*, их сорбционная активность в реальных клинических условиях часто оказывается существенно ниже. Это несоответствие объясняется тем, что в плазме крови билирубин преимущественно находится в виде прочных комплексов с сывороточным альбумином (САЧ), которые обладают принципиально иными физико-химическими характеристиками (размером, зарядом, гидрофобностью) по сравнению со свободной формой пигмента, что кардинально меняет механизм и эффективность его сорбционного захвата.

ГЛАВА II. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

2.1. Характеристика исходных реагентов и рабочих растворов

В рамках проведения данной научной работы был задействован комплекс химических веществ и лабораторных реагентов. Для приготовления растворов использовали дистиллированную воду. В перечень основных реактивов вошли: концентрированная соляная кислота, сульфаминовая кислота, концентрированный раствор аммиака, этиловый спирт очищенный, а также хлорид натрия (ч.д.а., ГОСТ 4233–66, производство Ташкентской фабрики химических реактивов), гидроксид натрия (ч.д.а., ГОСТ 4233–66, тот же производитель), тетраборат натрия марки хч. (химически чистый), медный купорос (сульфат меди) и йодистый калий.

Для выполнения титриметрического анализа применяли следующие титранты (стандартизированные растворы): соляную кислоту, серную кислоту, гидроксид натрия, тиосульфат натрия и трилон Б (коммерческое название комплексона III). Визуальную фиксацию точек эквивалентности при титровании осуществляли с использованием индикаторов: фенолфталеина, эриохрома черного Т, метагидроксибифенила и крахмала. Растворы: аммиачный буферный раствор (54 г NH_4Cl заливаем 350 мл концентрированного раствора NH_4OH , затем разбавляем дистиллированной водой до общего объема 1 л.

Раствор тетрабората натрия в серной кислоте был приготовлен следующим образом. На аналитических весах отобрали навеску декагидрата тетрабората натрия ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) химически чистого качества в количестве 250 миллиграмм, которую затем количественно перенесли в мерную колбу на 100 мл. В колбу прилили концентрированную серную кислоту (H_2SO_4 , $\rho = 1,84$ г/мл) химически чистого качества до метки, обеспечив полное растворение соли. Полученную смесь подвергли нагреванию до начала выделения паров сернистого ангидрида (SO_3). После этого в охлаждаемый раствор внесли 0,15 грамма мочевины (карбамида) марки «хч» для связывания возможных нитрозил-ионов.

Пектиновые полисахариды: получены и очищены в лаборатории химии высокомолекулярных соединений Института химии им. В. И. Никитина НАН Таджикистана.

Реактивы для определения концентрации билирубина в сыворотке крови.

Для определения концентрации билирубина в сыворотке крови использовали стандартный набор со следующим составом:

Реагент № 1. Кофеиновый реагент:

Кофеин	Натрия бензоат	Натрия ацетат
52 ммоль/л	104 ммоль/л	184 ммоль/л

Реагент № 2. Кислота сульфаниловая:

Кислота сульфаниловая	Кислота соляная
29 ммоль/л	170 ммоль/л

Реагент № 3. Натрия нитрит:

Натрия нитрит
72 ммоль/л

Реагент № 4. Физиологический раствор:

Натрия хлорид	Калибратор Билирубин
154 ммоль/л	171 мкмоль/л (10 мг/мл)

Примечание: Вскрытые реагенты №1-№4 можно хранить в течение всего срока годности при комнатной температуре (18-25°C), в тёмном месте при условии достаточной герметичности флаконов.

Реагенты №2 и №3 хранить только в тёмном месте!

2.2. Методы исследования

2.2.1. Сбор и подготовка исходного сырья

В ходе экспериментальной работы в качестве исходного сырья для извлечения пектиновых полисахаридов применялись корзинки подсолнечника. Для подготовки материала производился отбор наиболее крупных корзинок после сбора урожая. Отобранное сырье подвергалось сушке до постоянной массы с последующим механическим измельчением. Степень измельчения доводилась практически до порошкообразного состояния для обеспечения максимальной площади контакта с экстрагентом на последующих стадиях процесса. Для удаления сахаров измельчённые корзинки подсолнечника трёхкратно промывались дистиллированной водой и сушились при температуре 50-55°C. Высушенные корзинки подсолнечника помещались в полиэтиленовые пакетики для дальнейшего исследования и хранились в сухом месте, хранение корзинок в таких условиях удлиняет срок их годности на нескольких лет.

2.2.2. Методика проведения гидролиз-экстракции протопектина корзинок подсолнечника в статическом режиме

Подготовленные высушенные и измельчённые корзинки подсолнечника помещали в реакционную колбу, куда добавляли раствор соляной кислоты с заданным значением $pH = 1,2$, соблюдая гидромодуль 1:10. Полученную суспензию предварительно нагревали в диапазоне температур 40–50°C для обеспечения полного набухания материала, после чего устанавливали механическую мешалку. Основную стадию кислотного гидролиза проводили при температуре 85°C на водяной бане со скоростью перемешивания 2500 об/мин в течение 30 минут, увеличив при этом гидромодуль до соотношения 1:20. По окончании экстракции гомогенизированную смесь подвергали фильтрации через полиамидный фильтр. Твёрдый остаток на фильтре, представляющий собой негидролизованые компоненты клеточной стенки, для полного отделения

экстрактивных веществ трижды промывали горячей дистиллированной водой и высушивали при комнатной температуре с целью последующего определения массового выхода продукта.

Полученный фильтрат, содержащий пектиновые вещества, подвергали фракционированию на отдельные составляющие - МГ, ПВ и ОС фракции - согласно методике [111]. После охлаждения раствор гидролизата нейтрализовали водным раствором аммиака до достижения рН в интервале 3,5-4,0. В этих условиях первая фракция (МГ), нерастворимая в нейтральной и слабокислой среде, выпадала в виде осадка. Её отделяли методом центрифугирования при 5000 об/мин в течение 30 минут. Образовавшийся гель для очистки от балластных соединений и красящих веществ трижды отмывали этиловым спиртом, после чего отфильтровывали и сушили. Оставшиеся в растворе пектиновые вещества после центрифугирования отделяли осаждением трёхкратным объёмом спирта, фильтровали и пектиновую массу трижды промывали этанолом. Далее для получения олигосахаридов, раствор концентрировали на роторном испарителе при температуре 60°C, полученную массу сушили при температуре 40°C в сушильном шкафу. Определяли выход всех продуктов. Гидролиз-экстракцию других видов сырья проводили аналогично корзинки подсолнечника.

2.2.3. Количественный анализ функциональных групп пектиновых полисахаридов

Количественный анализ свободных карбоксильных групп. 100 мг исследуемого образца растворяем в 40 мл дистиллированной воды. Отбираем раствор и в присутствии фенолфталеина титруем 0,1н раствором гидроксида натрия до появления розовой окраски [112]. Содержание свободных карбоксильных групп (K_C) определяли путём кислотно-основного титрования и последующего расчёта по следующей формуле:

$$K_c = \frac{N_{NaOH} \cdot V_{NaOH} \cdot 0.0045}{0.1q} \cdot 100,$$

где: q – масса исследуемого образца в пробе;

0,0045 – соответствующие карбоксильные группы на 1 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия.

Методика анализа степени этерификации карбоксильных групп.

Процедура количественного определения доли этерифицированных карбоксильных групп осуществляется посредством метода щелочного гидролиза с последующим обратным титрованием. В реакционную ёмкость, содержащую ранее протитрованный образец, вносят точную аликвоту 2,5 мл 0,1 н раствора гидроксида натрия. Колбу герметично укупоривают и помещают в термостат, поддерживающий температуру 40 °С, на период от двух до трёх часов для обеспечения полного протекания реакции омыления сложноэфирных связей. По истечении указанного времени избыточное количество щёлочи, не вступившее в реакцию с этерифицированными фрагментами, нейтрализуют 0,1 н раствором соляной кислоты до момента исчезновения окраски индикатора и возвращения раствора к первоначальному цвету. Контрольный эксперимент (холостой опыт) проводят одновременно в абсолютно аналогичных условиях, руководствуясь методикой, описанной в источнике [112]. Содержание этерифицированных (метоксильных) групп ($K_э$) в пересчёте на массу исследуемого образца вычисляют с использованием следующего уравнения:

$$K_э = N_{HCl} \cdot \frac{(V^I_{HCl} - V^{II}_{HCl}) \cdot 0.0045}{0.1q} \cdot 100,$$

где: N_{HCl} – нормальная концентрация рабочего раствора HCl, н;

V^I_{HCl} - объём раствора HCl, затраченный в ходе титрования холостой пробы, мл;

V^{II}_{HCl} - объём раствора HCl, затраченный на титрование основной пробы, содержащей навеску пектина, мл;

0.0045 - коэффициент, отражающий массу метоксильной группы (ОСН₃), соответствующую 1 мл 0,1 н. раствора NaOH, г;

0.1 - коэффициент, учитывающий фактор нормальности использованного раствора щёлочи (0,1 н);

q – точная масса аналитической навески пектинового препарата, г;

100 - множитель для выражения результата в процентном отношении.

Определение степени этерификации. Объём раствора соляной кислоты доводим до 2,5 мл и титруем 0,1 н раствором NaOH до появления розовой окраски. Степень этерификации определяем по формуле:

$$C_3(\%) = \frac{V^2_{NaOH} \cdot 100}{V^1_{NaOH} + V^2_{NaOH}} \cdot 100$$

Определение степени набухания микрогеля в воде. ПВ является растворимым компонентом в воде, а МГ незначительно набухает. К определённой массе исследуемого образца добавляем дистиллированную воду и выдерживаем до максимального набухания, путём фильтрования отделяем межфазную воду, определяем массу набухшего геля [113]. Степень набухания (S) геля определяем по формуле:

$$S = \frac{m_1 - m_0}{m_0},$$

где: m₁ – масса набухшего геля, г;

m₀ – масса сухого геля, г.

Определение содержания Са²⁺ в молекулах пектиновых полисахаридов.

Для определения содержания ионов кальция в молекулах пектиновых полисахаридов необходимы сильные кислоты, такие как H₂SO₄, HCl, HNO₃ и т.п., если они являются нерастворимыми в воде, на примере МГ, а ПВ непосредственно можно растворить в воде. На аналитических весах взвешиваем 100 мг исследуемого образца, заливаем 20 мл 0,4 н раствора соляной кислоты и ждём полного растворения, нейтрализуем 0,4 н раствором гидроксида натрия, разбавляем до 100 мл, доливаем 5 мл аммиачного буферного раствора и добавляем индикатор эриохром Т чёрный до появления винно-розового окрашивания раствора. Полученный раствор подвергается

нагреванию до температуры 40°C с последующим проведением титрования 0,05 н рабочим раствором трилона Б (динатриевой соли этилендиаминтетрауксусной кислоты). Титрование продолжается до момента устойчивого изменения окраски анализируемой смеси с сине-зелёного оттенка, что соответствует конечной точке определения согласно методике [114]. Количественное содержание катионов кальция в исследуемом растворе определяется по следующей расчётной зависимости:

$$X_{Ca^{2+}} = \frac{V \cdot N \cdot V^I \cdot 20.04}{V^{II}},$$

где: V – общий объём раствора после стадии разведения, мл;

N - нормальная концентрация рабочего раствора трилона Б, моль-экв/л;

V^I – объём раствора трилона Б, израсходованный на титрование аликвоты, мл;

20.04 - молярная масса эквивалента кальция ($Ca^{2+}/2$), г/моль или мг/ммоль;

V^{II} - объём аликвоты пробы, взятой для непосредственного титрования, мл.

Определение галактуроновой кислоты и степени её этерификации. К 25 мг исследуемого образца приливаем 10 мл дистиллированной воды и перемешиваем на магнитной мешалке в течение суток. Из данного раствора отбираем 1 мл и разбавляем дистиллированной водой до общего объёма 30 мл. После этого к 0,4 мл подготовленного разбавленного раствора прибавляют 40 мкл 4М раствора сульфаминовой кислоты. Полученную смесь охлаждают, после чего в неё вносят 2,5 мл борно-сернокислого реактива (раствора тетрабората натрия в концентрированной серной кислоте). Тщательно перемешанную охлаждённую реакционную массу помещают на водяную баню с температурой 90–95°C и инкубируют в течение 15 минут для развития цветной реакции. Далее пробирку быстро охлаждают на ледяной бане в течение 1 часа. К охлаждённому содержимому добавляют 80 мкл 0,5% спиртового раствора метагидроксибифенила в качестве хромогенного агента.

Смесь энергично встряхивают до появления устойчивой розовой окраски, которая сохраняет стабильность на протяжении 10–15 минут. Измерение оптической плотности окрашенного раствора проводят спектрофотометрически при длине волны 525 нм. Концентрацию галактуроновой кислоты в исследуемом образце рассчитывают по калибровочному графику, построенному для серии стандартных растворов, либо по следующей формуле на основании прямого измерения:

$$X = \frac{a \cdot V \cdot V^{II}}{m \cdot V^I \cdot 1000000} \cdot 100,$$

где: a – оптическая плотность анализируемого раствора пробы;

V - концентрация галактуроновой кислоты в стандартном растворе, мг/мл;

V^{II} - общий объём раствора пробы после всех разведений и добавлений реагентов, мл;

V^I – объём аликвоты исходного раствора пробы, взятой для проведения колориметрической реакции, мл;

m – масса исходной навески пектинового образца, г;

1000000 – коэффициент перевода, г;

100 - множитель для выражения результата в процентном отношении.

2.2.4. Методика определения сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов в отношении ионов меди в статическом и динамическом режимах

Статический режим. Взвешенную навеску исследуемого образца массой 300 мг помещают в химический стакан, куда затем добавляют 10 мл стандартного раствора соли металла (сорбата) заданной концентрации. Содержимое ёмкости перемешивают на магнитной мешалке и выдерживают при постоянной комнатной температуре до достижения состояния равновесия между жидкой и твёрдой фазами. После установления равновесия

отбирают аликвоту объёмом 2,5 мл, которую подвергают титрованию стандартным раствором трилона Б для определения равновесной концентрации катионов металла, не сорбированных полимером. Количество катионов металла, связанных полисахаридом в условиях проведённого эксперимента, вычисляют по формуле, отражающей баланс масс:

$$q = \frac{V(C_1 - C_2)}{m},$$

где: q – удельная сорбционная ёмкость полисахарида, то есть количество ионов металла, сорбированных единицей массы полимера (ммоль/г абсолютно сухого вещества);

V – общий объём раствора сорбата, контактировавшего с навеской полисахарида, л;

C_1 – исходная (начальная) молярная концентрация ионов металла в растворе сорбата, ммоль/л;

C_2 – равновесная (конечная) молярная концентрация ионов металла в растворе после завершения сорбции, ммоль/л;

m – абсолютно сухая масса взятой на анализ навески полисахаридного сорбента, г.

Динамический режим. Взвешиваем 300 мг исследуемого вещества, заливаем воду и ставим на набухание. После равновесного набухания отделяем межфазную воду фильтрованием и определяем массу набухшего геля. Полученную массу помещаем в колонку диаметром 1 см и длиной 40-50 см со стекловатным фильтром. В колонку заливаем по 2 мл раствора сорбата с определённой концентрацией. После завершения пропускания всего анализируемого раствора через сорбционную колонку отбирают полученный раствор. К аликвоте раствора добавляют 5% раствор йодида калия в объёмном соотношении 1:3. Затем вносят 4М раствор серной кислоты в соотношении 2,5:1 и такой же объём свежеприготовленного 1% раствора крахмала в качестве индикатора. Полученную смесь титруют стандартным 0,05 н раствором тиосульфата натрия до полного обесцвечивания, следуя

методике [115]. При совпадении концентрации проходящего раствора через колонку с исходной концентрацией, переходим к последующим концентрациям. Концентрации растворов проходились со следующим порядком: 0,0125; 0,025; 0,05; 0,1; 0,2; 0,25 и 0,3 с нормальностью. При сорбции ионов меди наблюдается уменьшение набухаемости геля, то есть происходит десорбция молекул воды. Количество связавшихся ионов меди определяем аналогично формуле для статического режима.

2.2.5. Методика определения сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов в отношении ионов урана

В ходе эксперимента при постоянной комнатной температуре проводилось изучение сорбционной способности микрогеля на основе пектиновых полисахаридов. Микрогель помещали в лабораторную сорбционную колонку, предварительно приведя его в набухшее состояние. Исследование выполняли для двух типов сред: кислой (имитирующей раствор после выщелачивания урансодержащих руд серной кислотой) и нейтральной (моделирующей шахтные воды). Через слой сорбента пропускали модельный раствор, содержащий ионы урана заданной исходной концентрации (сорбат). Прошедший через колонку раствор (элюат) собирали последовательными фракциями для последующего анализа. Концентрацию непоглощённых сорбентом ионов урана в каждой собранной фракции определяли методом титрования. К анализируемой пробе добавляли индикатор - сульфонат натрия дифениламина в полуокисленной форме. Титрование проводили стандартным 0,001 н раствором ванадата аммония до изменения окраски. Количество ионов урана, оставшихся в растворе, рассчитывали по формуле:

$$m = V \cdot K,$$

где: m – массовая концентрация ионов урана в анализируемом растворе, мг/л;

V – объём 0,001 н раствора ванадата аммония, израсходованный на титрование, мл;

K - стехиометрический коэффициент пересчёта, равный 11,9 мг урана на 1 мл 0,001 н титранта, выведенный на основе химизма реакции.

Количество ионов урана, связанных пектиновым микрогелем, определяли по разности между исходной концентрацией сорбата, подававшейся в колонку, и равновесной концентрацией, измеренной в растворе после прохождения через слой сорбента. Эта величина характеризует удельную сорбционную ёмкость материала по отношению к ионам урана в конкретных условиях эксперимента.

2.2.6. Методика определения сорбционной активности пектиновых полисахаридов в отношении билирубина в статическом режиме

Опыты *in vitro* проводили при комнатной температуре в статическом режиме. Образцы микрогеля (МГ) и их металлокомплексов подвергали инкубации со щелочными растворами билирубина в течение 2 часов. Диапазон начальных концентраций билирубина в экспериментах составлял от 186 до 572,4 мкмоль/л. Контроль концентрации билирубина в растворах на всех этапах осуществляли спектрофотометрически при длине волны 535 нм, используя предварительно построенный калибровочный график. Измерения исходной и равновесной концентрации пигмента проводили на спектрофотометре Bio Chem SA производства High Technology (США). Количество билирубина, связанного металлокомплексом полисахарида, вычисляли по формуле, отражающей баланс массы сорбата в системе:

$$q = \frac{V(C_0 - C_p)}{m},$$

где: q - удельная сорбционная ёмкость материала, количество билирубина, сорбированное единицей массы образца, мкмоль/г или ммоль/г;

V - объём раствора билирубина, взятый для инкубации, л;

C_0 - исходная (начальная) концентрация билирубина в растворе, мкмоль/л или ммоль/л;

C_p - равновесная (конечная) концентрация билирубина в растворе после инкубации, мкмоль/л или ммоль/л;

m - масса используемого образца металлокомплекса полисахарида, г .

Для оценки эффективности связывания билирубина в условиях, приближенных к физиологическим, проводили эксперименты с плазмой крови. Навеску сухого пектинового полисахарида массой приблизительно 100 мг инкубировали в пробирке с образцом плазмы крови, содержащей билирубин в различной концентрации. Инкубацию проводили в течение 1–2 часов до установления сорбционного равновесия. Концентрацию билирубина в плазме до и после проведения опыта определяли тем же спектрофотометрическим методом на приборе BioChem SA (фотометре производства США - High Technology) [115, 116].

ГЛАВА III. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Оптимизация времени гидролиз-экстракции протопектина корзинок подсолнечника по критерию выхода продукта

В рамках серии предварительных изысканий, целенаправленно проводившихся специалистами нашего научного коллектива на разнообразных образцах растительного сырья, была выполнена серия опытов по кислотному гидролизу-экстракции пектиновых веществ. Эксперименты осуществлялись в двух ключевых режимах: традиционном статическом, подразумевающим выдержку материала в реакционной среде, и интенсифицированном динамическом, с постоянным движением экстрагента. В результате проведённой сравнительной работы удалось получить убедительные доказательства существенных преимуществ именно динамической методологии. Установлено, что данный подход не только способствует более глубокому и равномерному разрушению растительной матрицы, но и за счёт улучшенного массопереноса обеспечивает значительно более высокий выход пектиновых полисахаридов. При этом полученные субстанции характеризуются повышенным качеством и отличаются меньшим содержанием балластных примесей, что свидетельствует о более селективном характере процесса. Таким образом, динамический режим был выделен как наиболее перспективный для создания эффективных технологий выделения биополимеров.

Конечное содержание протопектина в полученных продуктах является сложной функцией, зависящей не только от специфических характеристик применённого сырья, но и от широкого спектра технологических переменных. К числу наиболее значимых управляемых параметров относятся выбранный способ осуществления гидролиза-экстракции (статический или динамический), природа и молярная концентрация кислотного агента, строгость температурного режима, а также совокупность дополнительных условий, прямо или опосредованно влияющих на селективность, выход и структурные свойства целевых биополимеров. Поскольку процесс

расщепления протопектина представляет собой каскад последовательных химических превращений, для разработки эффективной методики накопления сетчатого полимера с целью его последующего детального изучения в данной работе было исследовано влияние одного из ключевых факторов - времени проведения процесса.

В качестве модельного объекта для установления оптимальных параметров синтеза были выбраны корзинки подсолнечника (*Helianthus annuus*). Эксперименты проводили в статическом режиме при постоянной температуре 85°C, используя в качестве реакционной среды водный раствор соляной кислоты с pH=1.2. Гидромодуль (соотношение твёрдой и жидкой фаз) поддерживался на уровне 1:20. Продолжительность гидролиза-экстракции варьировалась в диапазоне от 15 до 60 минут с целью выявления временной зависимости выхода продуктов. По окончании каждого опыта реакционную смесь подвергали фракционированию для выделения и количественного учёта трёх основных фракций: нерастворимого микрогеля (МГ), растворимых пектиновых веществ (ПВ) и фрагментов глубокого расщепления - олигосахаридов (ОС). Такой подход позволил проследить кинетику трансформации протопектина и определить временной интервал, наиболее благоприятный для аккумуляции целевого сетчатого полимера.

Как видно, из рисунка 3.1, основным продуктом распада протопектина корзинки подсолнечника является МГ, его выход во всех опытах превышает более 20% от массы сырья. При гидролизе-экстракции с продолжительностью 15 мин выход МГ максимален и достигает выше 27%, затем последовательно уменьшается до 24,63%. Выход ПВ при продолжительности реакции 15 мин минимален, равен 4,13%, и увеличивается до 11,07%, при продолжительности реакции до 60 мин.

Видно, что выход ОС с ростом продолжительности реакции увеличивается, хотя его выход при условиях 15 мин выше, чем выход ПВ в тех же условиях.

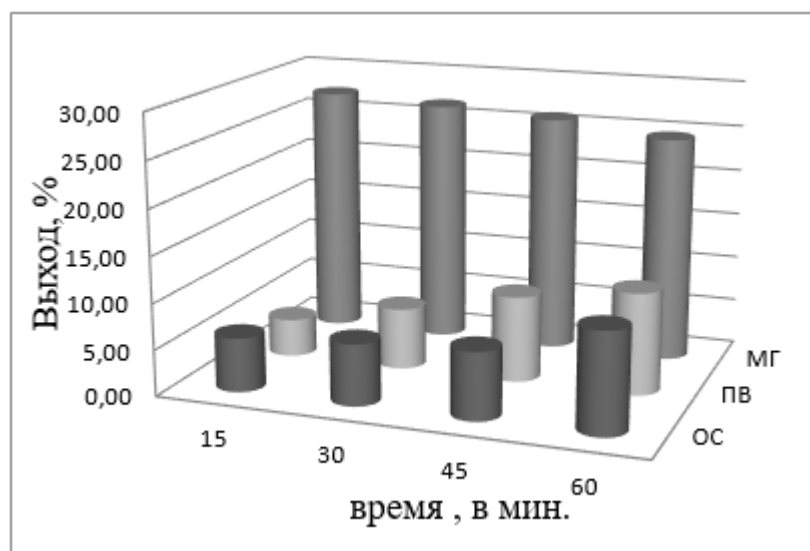


Рисунок 3.1 - Выход конечного продукта распада протопектина корзинки подсолнечника от продолжительности реакции

В ходе анализа установлено, что процесс гидролитического расщепления протопектина развивается поэтапно и подчиняется схеме: ПП → МГ → ПВ → ОС, при этом скорость и полнота протекания напрямую связаны с продолжительностью реакции. Завершением данного процесса становится образование ОС, причём повышенный выход этих соединений объясняется тем, что они формируются не только из протопектина, но также из микрогеля и промежуточных веществ, то есть возможны реакции ПП → ОС, МГ → ОС и ПВ → ОС.

Исходные характеристики микрогеля, включающие содержание остатков галактуроновой кислоты, степень её этерификации, показатели кислотного и эфирного числа, а также количество ионов кальция, определялись посредством титриметрического анализа. Дополнительно степень набухания исследовалась весовым методом, что позволило получить расширенные данные о свойствах образца.

В результате проведённых измерений были зафиксированы следующие значения: содержание галактуроновой кислоты составило 66,6%, степень этерификации достигла 25,88%, концентрация кальциевых ионов равнялась 4,25%, кислотное число оказалось на уровне 11,34%, эфирное число - 3,96%,

а показатель набухания в водной среде составил 10,32 г H₂O на грамм сухого геля. Эти результаты демонстрируют комплексную картину свойств микрогеля и подтверждают его пригодность для дальнейших исследований.

3.2. Комплексообразующие свойства пектиновых полисахаридов с ионами меди в статическом режиме

В условиях статического режима проводили исследования сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника с разными концентрациями сорбата. В таблице 3.1 приводятся исходные данные о сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами корзинки подсолнечника из раствора.

Таблица 3.1 - Исходные данные о сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами корзинки подсолнечника из раствора в статическом режиме

№	m, г	C ₀ , мЭК/мл	V, мл	C _p , мЭК/мл	q, мЭК/г	1/q, г/мЭК	1/C, н ⁻¹
1	0,9916	0,425	100	0,38	4,54	0,220356	2,631579
2	0,9681	0,71	100	0,648	6,40	0,156145	1,54321
3	0,9783	0,822	100	0,758	6,54	0,15779	1,315789

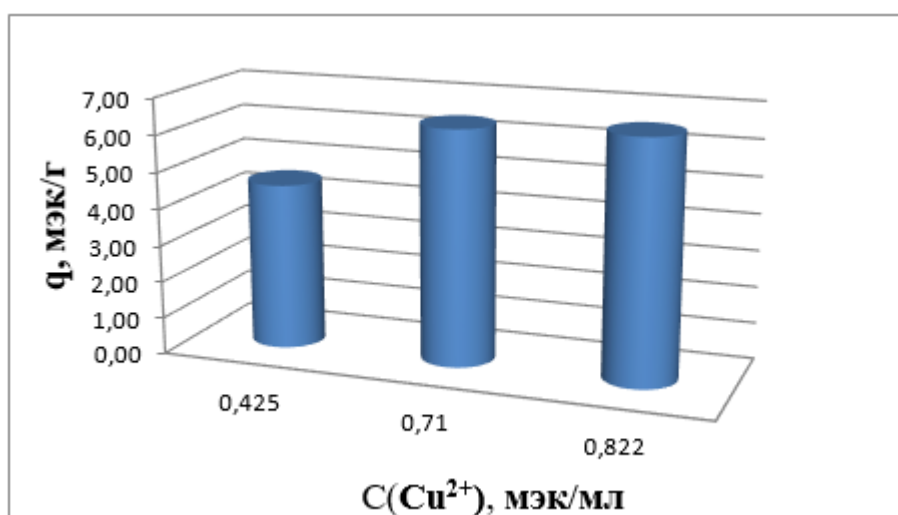


Рисунок 3.2 - Изменение сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов в зависимости от концентрации сорбата (статический режим)

На основании сведений, представленных в таблице 3.1, был сформирован графический материал, отражающий зависимость сорбционной способности пектиновых полисахаридов от начальной концентрации раствора. Полученный результат представлен в виде рисунка 3.2, где наглядно показано изменение ёмкости сорбции в зависимости от исходных условий эксперимента.

В графическом материале рисунка 3.3 отражена изотерма сорбции ионов меди, которая демонстрирует зависимость этого процесса от начальной концентрации раствора. При анализе кривой можно заметить, что с увеличением содержания меди в системе сорбционная способность пектиновых полисахаридов возрастает практически линейно, что подтверждает устойчивую тенденцию роста. Данный характер изменения описывается уравнением корреляции, соответствующим прямой линии, и отражает тесную взаимосвязь между концентрацией и величиной сорбции. Полученные экспериментальные данные показывают, что значения сорбции варьируются от $q = 4,54$ мэк/г при концентрации $C = 0,425$ мэк/мл до $q = 6,54$ мэк/г при концентрации $C = 0,822$ мэк/мл. Из данных рисунка 3.3 следует, что на сорбционные свойства пектиновых полисахаридов напрямую влияет концентрация сорбата, с ростом которой увеличивается сорбционная ёмкость полимера. При рассмотрении полученных данных становится очевидным, что сорбционная способность пектинового полисахарида при концентрациях 0,71 и 0,822 мэк/мл демонстрирует лишь незначительные различия. Такой результат свидетельствует о том, что дальнейшее повышение количества сорбата в растворе не имеет практического смысла, поскольку процесс достигает предела насыщения. Иными словами, наблюдаемая картина подтверждает факт исчерпания активных сорбционных центров пектиновых полисахаридов, выделенных из корзинок подсолнечника, по отношению к медным ионам. Это указывает на ограниченную ёмкость системы и подчёркивает, что при превышении указанного диапазона концентраций эффективность связывания ионов меди практически не увеличивается.

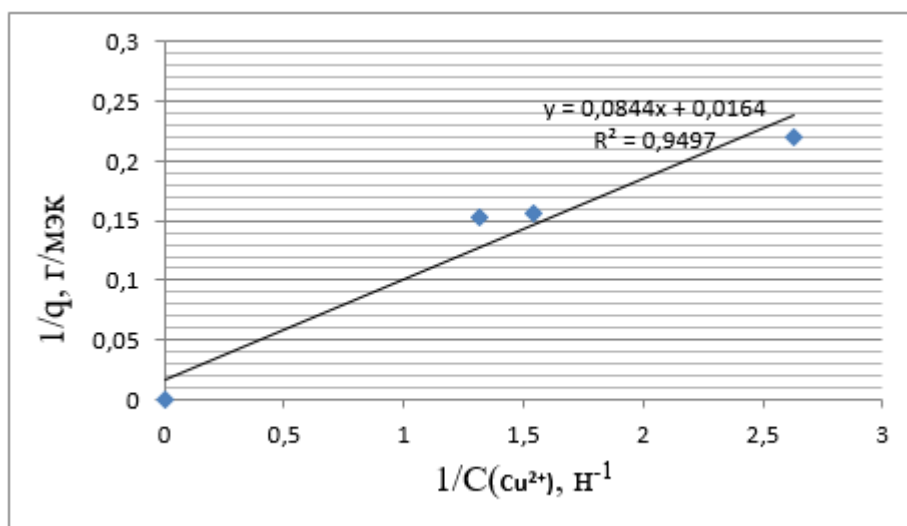


Рисунок 3.3 - Корреляция с уравнением прямой линии

Хотя соответствующие экспериментальные данные недостаточно хорошо коррелируются с уравнением прямой линии ($y=0,0844x+0,0164$, $R^2=0,9497$) (рис. 3.3), наблюдаемая тенденция является важной с точки зрения понимания механизма сорбционных процессов.

3.3. Ионообменные равновесия в системе пектиновых гидрогелей и ионов меди

На основании экспериментальных данных по сорбции ионов меди гидрогелями, синтезированными на основе пектиновых полисахаридов, были рассчитаны ключевые параметры процесса: максимальная сорбционная ёмкость материала (q_m), кажущаяся константа адсорбционного равновесия (K_θ), а также изменение изобарного потенциала реакции ионного обмена, выражаемое уравнением:

$$\Delta G = -RTL \ln(K_\theta).$$

Предполагаемый механизм ионного обмена рассматривается как составная часть комплекса процессов, оказывающих влияние на величину изобарного потенциала при реакциях образования координационных соединений. Таким образом, ионный обмен играет роль не только в связывании ионов меди, но и в формировании общей энергетической

картины взаимодействия сорбента с растворёнными компонентами.

Для корректного вычисления константы равновесия ионного обмена и величины изменения свободной энергии данного процесса, помимо информации о распределении ионов между фазами (ΔG_0), требуется учитывать дополнительные факторы. К ним относятся зависимость концентрации функциональных групп, или так называемых резинатов (ΔG_c), перенос молекул растворителя (ΔG_w), а также определение коэффициента активности резинатов (ΔG_φ) в моноионных формах по формуле [117]:

$$\Delta G = \Delta G_0 + \Delta G_c + \Delta G_w + \Delta G_\varphi. \quad (3.1)$$

Основной задачей проведённого исследования стало определение способности пектиновых полисахаридов образовывать устойчивые комплексы с ионами металлов. В качестве примера были выбраны ионы меди и полисахариды, выделенные из корзинок подсолнечника (КП). Дополнительно ставилась цель установить удельный вклад отдельных составляющих уравнения (3.1) в процессы ионного обмена и тем самым уточнить механизмы взаимодействия.

Для количественной оценки концентрации медных ионов в растворе до начала сорбции и после её завершения применялся титриметрический метод, основанный на комплексонометрическом анализе. Вычисление количества сорбированных ионов меди проводилось по специальной формуле, которая учитывает разницу между исходной и остаточной концентрацией металла в растворе:

$$q = V(C_0 - C_p)/m. \quad (3.2)$$

В таблице 3.2 представлены результаты исследований, включающие значения начальных концентраций ионов меди ($C_0(\text{Cu}^{2+})$) и их равновесных величин ($C_p(\text{Cu}^{2+})$) после завершения процесса сорбции. Дополнительно в таблице 3.2 отражены показатели сорбционной способности (q), полученные при взаимодействии гидрогелей микрогеля корзинок подсолнечника (МГ КП) с растворами меди.

Таблица 3.2 - Сорбционная способность гидрогеля МГ КП по отношению к ионам меди при изменении концентрации раствора в статических условиях

$C_0(Cu^{2+})$, мЭК/мл	$C_p(Cu^{2+})$, мЭК/мл	q , мЭК/г	Q , ($q_m = 5.26$ мЭК/г)	K_θ , г/мЭК	LnK_θ
0,0102	0,0035	0,67	0,13	41,7	3,73
0,0170	0,0139	0,98	0,19	16,5	2,80
0,0350	0,0269	1,79	0,34	19,2	2,95
0,0628	0,0591	2,16	0,41	11,8	2,45
0,1092	0,1020	2,88	0,55	11,9	2,47
0,1856	0,1660	4,84	0,92	69,4	4,24
0,2682	0,2680	4,86	0,92	45,3	3,81

$m(\text{МГ КП})=0,1$ г; $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8)=0,05$ н; $V(\text{Cu}^{2+})=2,5$ мл; $V(\text{Инкуб.})=10$ мл.

В исследовании, представленном на рисунке 3.4, показаны кривые, демонстрирующие зависимость сорбции медных ионов гидрогелями МГ КП в сухом и предварительно набухшем состоянии. Анализ этих графиков свидетельствует о том, что процесс сорбции продолжается вплоть до полного насыщения сорбента ионами металлов, при этом максимальная ёмкость сухих образцов оказывается ниже по сравнению с набухшими гидрогелями.

Экспериментальные результаты, полученные при изучении сорбции меди, хорошо согласуются с линейной формой уравнения Ленгмюра:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_\theta} \cdot \frac{1}{C(Cu^{2+})}$$

Корреляционные зависимости для гидрогелей имели следующий вид:

$$\text{Сухой МГ КП: } \frac{1}{q} = \frac{0.0114}{C(Cu^{2+})} + \frac{1}{0.1901}; \quad R^2 = 0.9676.$$

$$\text{Набухший МГ КП: } \frac{1}{q} = \frac{0.0174}{C(Cu^{2+})} + \frac{1}{0.211}; \quad R^2 = 0.9774.$$

Высокие коэффициенты корреляции подтверждают надёжность модели и указывают на то, что экспериментальные данные хорошо описываются уравнением Ленгмюра. На основании этих зависимостей были рассчитаны

величины предельной сорбционной ёмкости (q_m), равные 5,26 мэк/г для сухого состояния и 4,74 мэк/г для набухшего гидрогеля.

Следует подчеркнуть, что параметры q_m и K_θ , вычисленные по модели Ленгмюра, отличаются высокой чувствительностью к возможным экспериментальным погрешностям. Это означает, что даже небольшие ошибки в измерениях могут существенно повлиять на точность расчётов.

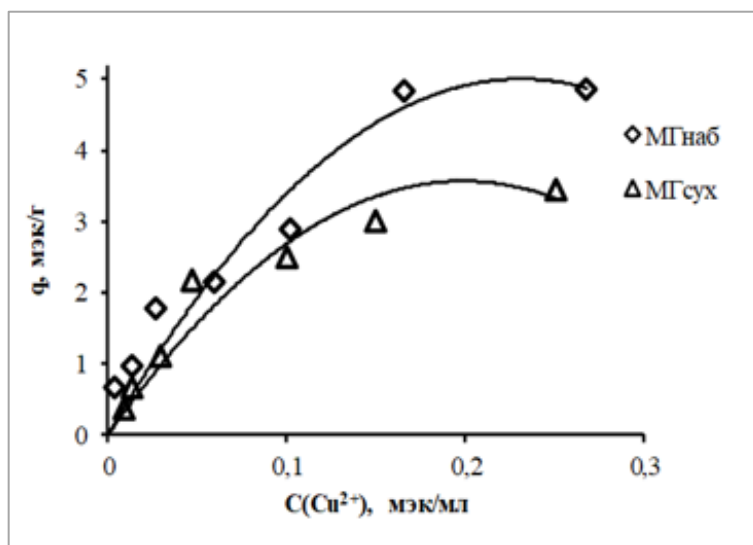


Рисунок 3.4 - Сорбционная способность (q) гидрогеля по отношению к ионам меди при различных равновесных концентрациях

В результате проведения шести независимых экспериментов было установлено, что средняя ошибка измерений составляет 15,6%. По этой причине для дальнейших расчётов величину предельной сорбционной ёмкости (q_m) принимали равной наибольшему из найденных значений, то есть 5,26 мэк/г.

Для анализа первого члена уравнения (3.1) (ΔG_0), исходя из предположений, положенных в основу вывода уравнения Ленгмюра, процесс сорбции рассматривался как образование локализованного комплекса. В этом случае количество адсорбата, фиксируемого в структуре гидрогеля, может возрастать до определённого предельного уровня (q_m).

Константа адсорбционного равновесия в таком подходе может быть выражена через следующее уравнение:

$$K_{\theta} = \frac{\theta}{C_p(1-\theta)}, \quad (3.3)$$

где: $\theta = \frac{q}{q_m}$ - степень заполнения сорбента; q - величина адсорбции; C_p - равновесная концентрация сорбата в растворе.

Численные значения указанных параметров, рассчитанные в зависимости от степени заполнения гидрогеля МГ КП, приведены в таблице 3.2. Дополнительно зависимость величины $\ln(K_{\theta})$ от параметра θ представлена в виде графика на рисунке 3.5, что позволяет наглядно проследить закономерности изменения константы равновесия при различных степенях сорбции.

В рамках расчёта величины изобарного потенциала (ΔG_0) используется интегральное выражение, позволяющее более детально описать энергетические характеристики процесса сорбции:

$$\Delta G_0 = -RT \int_{\theta=0}^{\theta=1} \ln K_{\theta} \cdot d\theta, \quad (3.4)$$

где: R - обозначает универсальную газовую постоянную, T - соответствует абсолютной температуре исследуемой системы.

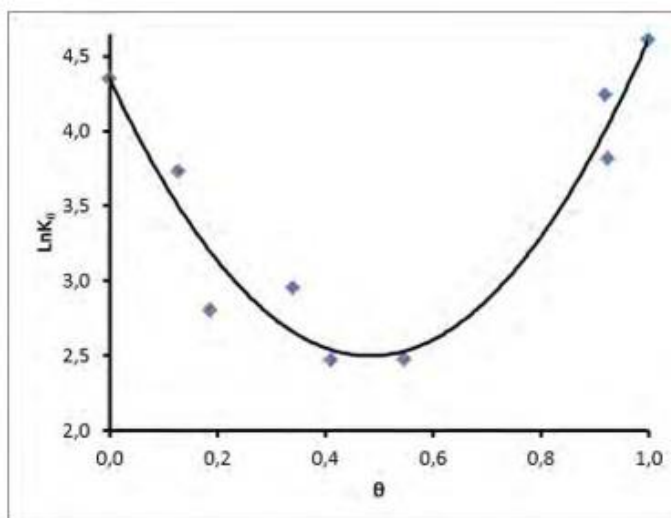


Рисунок 3.5 - Характеристика зависимости величины $\ln(K_{\theta})$ от параметра θ для сорбции ионов меди сорбентом МГ_{наб.} КП

Такое представление формулы (3.4) даёт возможность рассматривать сорбцию не только как простое связывание ионов, но и как термодинамически обусловленный процесс, в котором изменение свободной энергии напрямую связано со степенью заполнения сорбента и величиной константы адсорбционного равновесия.

В процессе вычислений подынтегральное выражение рассматривалось в пределах изменения параметра θ от нуля до единицы. Особое внимание при этом необходимо уделять значениям $\ln(K_\theta)$ в области крайних точек, то есть при $\theta = 0$ и $\theta = 1$, поскольку в этих случаях уравнение (3.3) теряет физический смысл и не может быть использовано напрямую.

Решение данной проблемы заключается в том, что соответствующие значения $\ln(K_\theta)$ для указанных предельных областей следует вычислять на основе найденного корреляционного уравнения. При этом погрешность эксперимента остаётся в пределах допустимых значений и не превышает установленных норм.

Для проведения интегрирования использовался метод трапеций, который обеспечивает достаточно высокую точность при обработке экспериментальных данных. В результате расчётов было установлено, что величина интеграла равна 3,266, а значение изобарного потенциала (ΔG_0) составило $-7,96$ кДж/экв, что подтверждает энергетическую устойчивость исследуемого процесса сорбции.

Для дальнейшего анализа необходимо рассмотреть следующий член изобарного потенциала - (ΔG_C) (терма). Его вычисление связано с оценкой интеграла следующего вида:

$$\Delta G_C = -RT \int_{\bar{x}_1=0}^{\bar{x}_1=1} \frac{d\bar{c}_0}{z_1\bar{c}_1 + z_2\bar{c}_2}, \quad (3.5)$$

где: C_0 - обозначает суммарную концентрацию функциональных групп (резинатов),

C_1 и C_2 - концентрации обменивающихся ионов в фазе набухшего гидрогеля.

Эти параметры оценивались на основе данных о набухании (S_0) металлокомплексов при различных степенях насыщения гидрогеля ионами металлов, что было отражено в графическом материале рисунка 3.6.

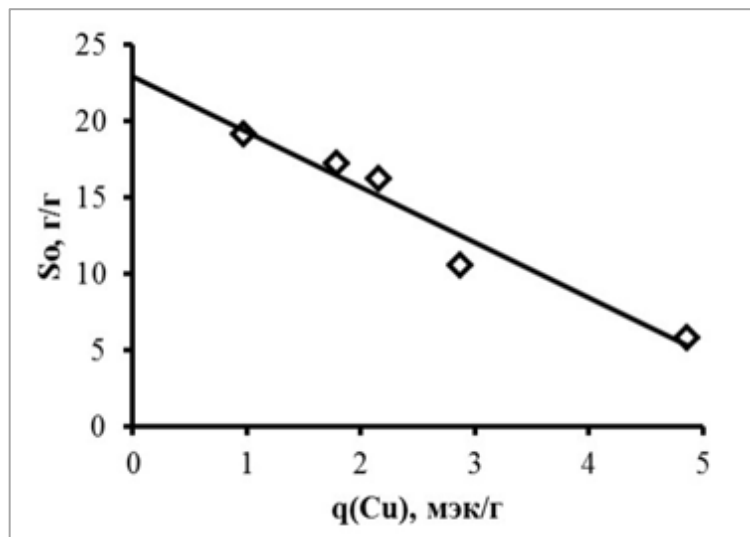


Рисунок 3.6 - Влияние адсорбции ионов меди на степень набухания (S_0) гидрогеля МГ КП

На основании экспериментальных данных, полученных при определении степени набухания (S_0) образцов комплекса (рисунок 3.6), были рассчитаны значения содержания воды (W) в фазе гидрогеля. Эти показатели, выраженные в единицах моль H_2O на эквивалент от предельной сорбционной ёмкости (q_m), представлены в зависимости от параметра θ на рисунке 3.7.

Результаты опытов в широкой области адсорбции медных ионов гидрогелем МГ КП демонстрируют хорошее соответствие линейной зависимости, которая описывается уравнением:

$$S_0 = 3,6299 \cdot q(\text{Cu}) + 22,972,$$

где коэффициент корреляции R^2 имеет значение 0,9498.

Аналогично, по линейному уравнению:

$$W = -257,55 \cdot \theta + 281,36,$$

где коэффициент корреляции R^2 имеет значение 0,9072.

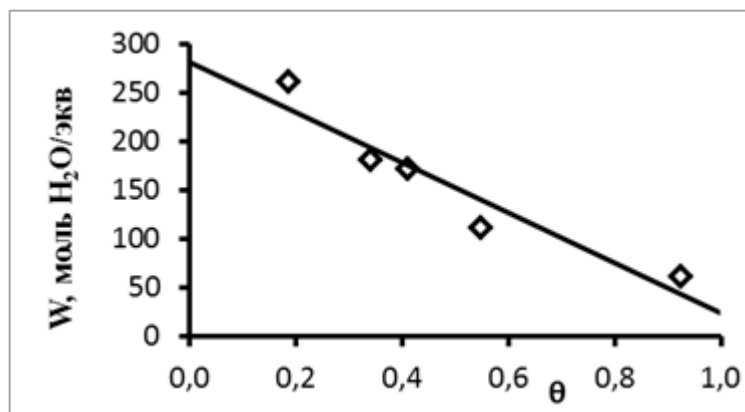


Рисунок 3.7 - Влияние сорбции ионов меди на содержание воды в комплексе МГ КП при различных степенях заполнения

Это уравнение описывает зависимость содержания воды (W) в фазе гидрогеля от степени заполнения сорбента (θ) ионами меди. График этой зависимости, приведённый на рисунке 3.7, наглядно демонстрирует закономерность изменения гидратации материала при увеличении степени сорбции.

Изменение суммарной концентрации функциональных групп (резинатов) в процессе дегидратации гидрогеля МГ КП, происходящей за счёт комплексообразования с ионами меди, иллюстрируется на рисунке 3.8.

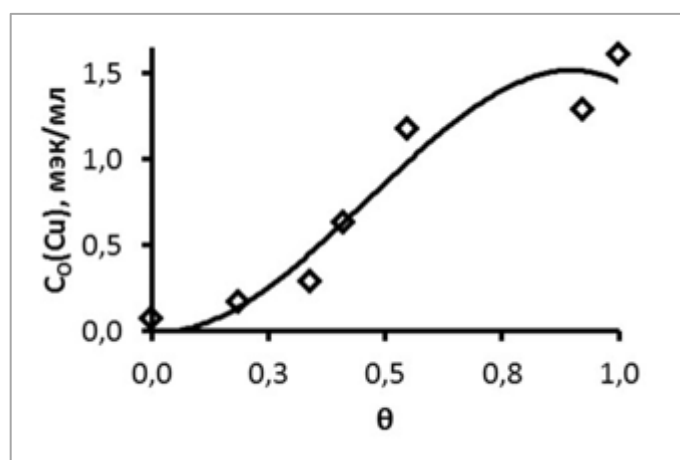


Рисунок 3.8 - Влияние степени заполнения (θ) гидрогеля МГ КП ионами меди на концентрацию резинатов (C_0)

Этот результат подчёркивает важность учёта структурных преобразований гидрогеля при взаимодействии с ионами металлов и позволяет более глубоко понять механизмы сорбции и энергетические характеристики процесса. На основе результатов, полученных в ходе лабораторных исследований, было определено численное выражение терма (3.5), составившее 3,406. Одновременно вычислена удельная концентрационная компонента изобарного потенциала, величина которой соответствует (ΔG_C) и составляет (-8,296) кДж на эквивалент. Для количественного определения третьего компонента полного изобарного потенциала (ΔG_W) потребовалось измерить показатель активности воды в структуре гидрогеля и оценить параметр терма по выражению:

$$RT = \frac{d(W \ln \bar{a}_w)}{d\bar{x}_1},$$

этот параметр характеризует энергию, связанную с переносом частиц растворителя.

Рисунок 3.9 демонстрирует график связи между логарифмом активности воды в гидрогелевой фазе и уровнем заполнения сорбирующего материала - МГ КП ионами металлов. Представленная на графике зависимость $\ln(\alpha_w)$ от параметра θ носит линейный характер, как это можно наблюдать на рисунке 3.9.

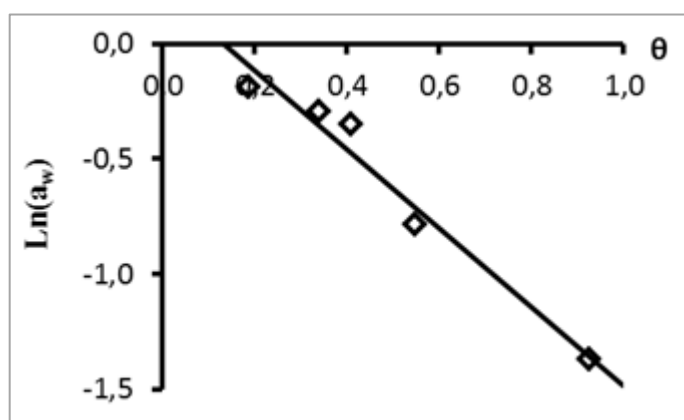


Рисунок 3.9 - Изотерма адсорбции: логарифм активности воды $\ln(\alpha_w)$ как функция степени заполнения сорбента МГ КП ионами меди

Проведённые вычисления на основании этих данных позволили установить, что значение соответствующего интеграла достигает $(-3,80)$, а величина (ΔG_W) составляет 9,26 кДж/экв. Таким образом, данный вклад в общую свободную энергию, в отличие от рассмотренных ранее составляющих, характеризуется положительным значением.

Итак, финальным этапом при определении величины свободной энергии Гиббса для реакции ионного обмена является учёт вклада, описываемого последними членами в уравнении (3.1). Эта составляющая возникает из-за термодинамической неидеальности самой ионообменной фазы и математически выражается через разность стандартных химических потенциалов моноионных форм сорбента. На практике данная разница определяется экспериментально и вводится в расчёты посредством соответствующих коэффициентов активности ионообменных функциональных групп в полимерной матрице.

Важно подчеркнуть, что помимо классических термодинамических факторов, описанных выше, в сложных системах, таких как гидрогели, может наблюдаться дополнительное явление - кооперативная сорбция. Это процесс, при котором связывание одного иона металла с активным центром полимерной сети облегчает и стимулирует связывание последующих ионов за счёт кооперативных изменений в структуре геля (например, локального перераспределения зарядов или конформационных превращений макромолекул). Данное явление рассматривается как пятый, особый компонент изменения свободной энергии системы. Его влияние может быть столь значительным, что оно способно не только скорректировать абсолютное значение общего изобарно-изотермического потенциала (ΔG), но и в некоторых случаях определить его конечный алгебраический знак, то есть повлиять на принципиальную возможность и направленность процесса.

Для количественного описания и проверки наличия кооперативного эффекта в экспериментальных данных используется метод, основанный на уравнении Хилла [118], которое имеет следующий вид:

$$\frac{\theta}{(1-\theta)} = KC_p^n, \quad (3.6)$$

где: C_p - равновесная молярная концентрация сорбируемого иона металла в растворе после установления равновесия, K - константа, формально аналогичная константе связывания, n - коэффициент Хилла, служит ключевым индикатором.

Параметр Хилла (n) имеет фундаментальную связь с изменением свободной энергии Гиббса, поскольку количественно выражает энергию взаимодействия между соседними центрами связывания внутри единой кооперативной единицы. В случае если все центры являются независимыми и идентичными, коэффициент n принимает значение, равное единице, что указывает на полное отсутствие кооперативного эффекта в системе. При обнаружении условия, когда $n > 1$, возникает положительная кооперативность, и её вклад в виде пятого слагаемого в общий баланс свободной энергии может быть выражен следующей интегральной формулой:

$$\Delta G_n = RT \int_{\theta=0}^{\theta=1} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \frac{d\theta}{\theta(1-\theta)}. \quad (3.7)$$

Полученные в ходе эксперимента данные демонстрируют отличную степень соответствия с моделью, описываемой уравнением Хилла, что наглядно подтверждается характером аппроксимационной кривой на рисунке 3.10. Анализ этой зависимости позволяет однозначно заключить, что исследуемый процесс сорбции носит выраженный кооперативный характер. Об этом свидетельствует рассчитанное численное значение константы Хилла, которое составило $n = 1,233$ и существенно превышает единицу. На основании приведённого уравнения (3.7) была проведена оценка интегральной величины вклада кооперативного взаимодействия в общую свободную энергию системы. Результат расчёта показал, что данный вклад является значительным и отрицательным, а его значение равно $(\Delta G_n) =$

$(-10,37)$ кДж/экв. Эта отрицательная величина указывает на то, что кооперативный эффект термодинамически выгоден и вносит существенный вклад в движущую силу всего процесса ионного обмена.

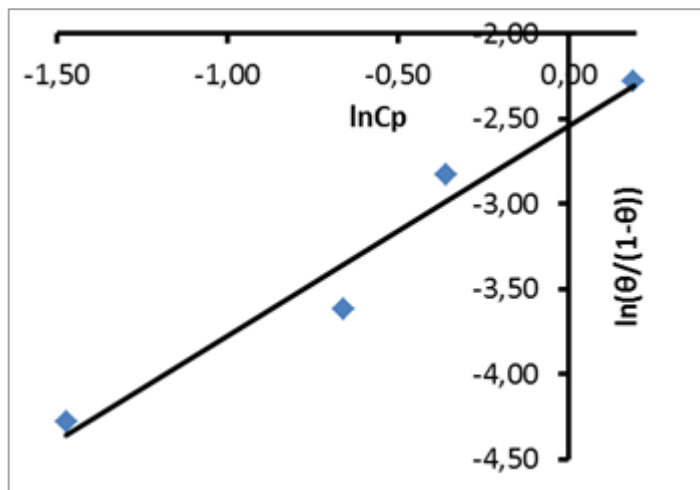


Рисунок 3.10 - Изотерма сорбции ионов меди гидрогелем МГ КП согласно модели Ленгмюра: зависимость $\ln(\theta/(1 - \theta))$ от $\ln(C_p)$

3.4. Параметры, влияющие на сорбционные ёмкости пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника в отношении ионов поливалентных металлов

Для частичного удаления ионов кальция проведена поэтапная обработка гидрогеля. Для этого использовался 0,1 М раствор хлорида натрия, пропускаемый через материал в проточном режиме, с последующей промывкой дистиллированной водой. Полученный продукт подвергали сушке до достижения постоянной массы в условиях комнатной температуры, получая два образца гидрогеля - сухой (СНМГ и СОМГ) и набухший (ННМГ и НОМГ). В дальнейших сравнительных исследованиях в качестве сорбентов для извлечения ионов меди из растворов применялись оба типа образцов.

Ключевой иллюстрацией исследуемой динамики служит график на рисунке 3.11, демонстрирующий процесс поглощения ионов меди гидрогелями на основе МГ КП, предварительно обработанными 0,1% раствором NaCl, в двух различных состояниях: высушенном и

гидратированном. Анализ представленных данных позволяет установить, что в идентичных внешних условиях предельная величина сорбции при неизменной концентрации раствора достигается именно набухшими образцами, тогда как сухие демонстрируют более низкие показатели.

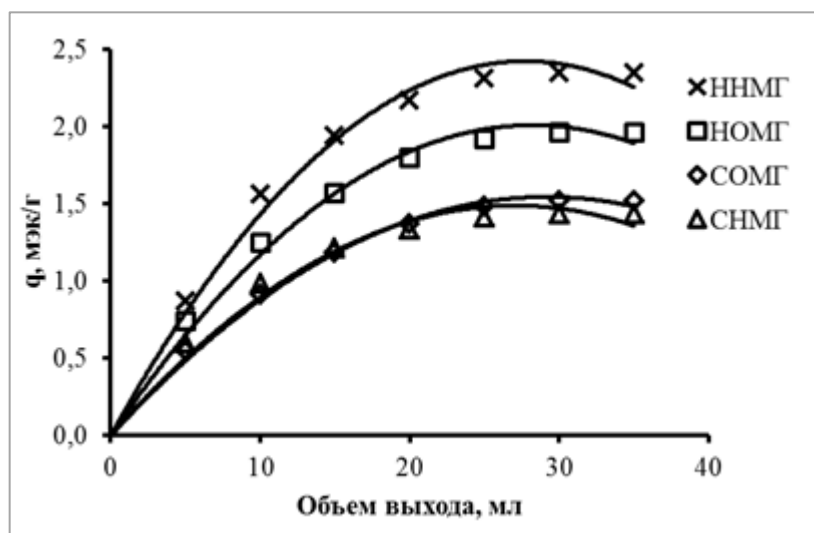


Рисунок 3.11 - Динамика изменения сорбции ионов меди гидрогелями МГ КП в сухом и набухшем состоянии с предварительной обработкой 0,1М раствором NaCl ($C(\text{Cu}^{2+})=0,1$ мэк/мл)

Объяснение выявленного различия кроется в особенностях взаимодействия сухого гидрогеля со средой. Его применение инициирует одновременное протекание двух взаимосвязанных явлений: собственно процесса набухания матрицы и последующего связывания ионов металла активными центрами. В ходе этого комплексообразования происходит закономерная дегидратация структуры пектинового полиэлектролита. Возникающее в результате сокращение пор и каналов создаёт выраженное диффузионное ограничение, что существенно затрудняет подход ионов меди к внутренним функциональным группам сорбента и снижает общую кинетику и ёмкость процесса. Таким образом, предварительная гидратация материала устраняет конкурентное наложение стадий, обеспечивая полную доступность активных центров для целевых ионов с момента начала

контакта.

На рисунке 3.12 приводится аналогичный график динамики сорбции ионов меди сорбентом ННМГ при различных концентрациях сорбата во внешнем растворе.

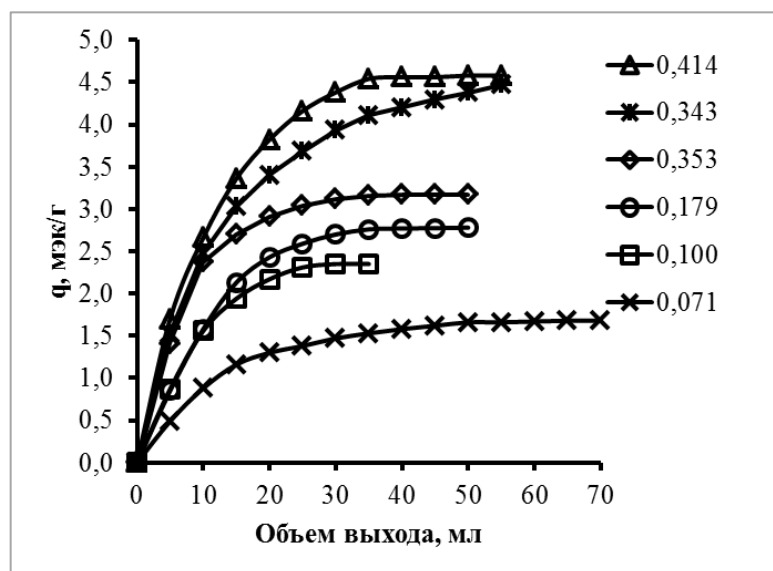


Рисунок 3.12 - Динамика сорбции ионов меди гидrogелем ННМГ в зависимости от объёма выхода внешнего раствора ионов меди при различной концентрации сорбата

Из рисунка 3.12 видно, что с ростом концентрации ионов меди во внешнем растворе происходит рост величины сорбции и одновременное снижение величины разности сорбции с ростом очередной концентрации сорбата. Во всех случаях при достижении объёма выхода внешнего раствора 35-50 мл происходит насыщение соответствующих сорбентов ионами металла.

Проведённый анализ экспериментальных результатов сорбции ионов меди демонстрирует удовлетворительное соответствие линейной модели уравнения изотермы Ленгмюра, представленной в форме:

$$\frac{1}{q} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m \cdot K_\theta} \cdot \frac{1}{C(\text{Cu}^{2+})}$$

Данные корреляционной обработки сведены в таблице 3.3, включающей также рассчитанные значения изменения свободной энергии Гиббса ($\Delta G = -RT \ln K$), где К выступает в роли эффективной константы адсорбционного равновесия. Достоверность описываемой модели подтверждается высокими значениями коэффициентов корреляции, что свидетельствует о хорошей сходимости теоретической и практической зависимостей степени адсорбции от концентрации.

Расчёт на основе аппроксимирующих уравнений позволил определить параметры предельной сорбционной ёмкости (q_m). Полученные значения составили 6,29 и 5,21 мэк/г для соответствующих условий. Примечательно, что эти величины превосходят показатели 5,26 и 4,74 мэк/г, установленные в более ранних исследованиях для аналогичных материалов (МГ КП) в высушенном и гидратированном состоянии соответственно в ходе экспериментов, проводимых в статическом режиме.

Таблица 3.3 - Параметры уравнения Ленгмюра и изменения свободной энергии Гиббса при сорбции ионов меди гидрогелями ПП

Шифр	R^2	$1/q_m$, г/мэк	$1/(q_m \cdot K)$, г/мл	q_m , мэк/г	К, л/экв	Т, К	ΔG , кДж/экв
НОМГ	0,865	0,1591	0,0452	6,29	3,52	293	-3,07
ННМГ	0,924	0,1752	0,0288	5,71	6,08	293	-4,40

Хотя разница величин повышения предельной ёмкости в динамике по сравнению со статикой, относительно незначительна (около 20%), важно выявить причины, вызывающие такие изменения. Если тенденция возрастания ёмкости сорбентов обусловлена эффектом динамического режима, то появляется ряд новых рычагов изменения ёмкости путём изменения рН, скорости потока и других параметров сорбции.

Особого рассмотрения заслуживает существенное расхождение между экспериментально определёнными величинами общей сорбционной ёмкости q_m (составляющими 6,29 и 5,21 мэк/г) и ее расчётным значением,

полученным на основании анализа концентрации остатков галактуроновой кислоты (2,82 мэк/г). Наблюдаемая разница, превышающая двукратный размер, указывает на вероятное существование дополнительных химических превращений, сопровождающих основной процесс связывания ионов. Возникает гипотеза о том, что в исследуемой системе, наряду с адсорбцией, может протекать восстановление катионов меди. Данную реакцию способны инициировать мягкие восстановительные агенты, входящие в структурный состав пектиновых полимеров, – а именно гидроксильные, карбоксильные и карбонильные функциональные группы. Результатом такого взаимодействия становится генерация заряженных металлических кластеров, отличающихся разнообразием своих размеров и морфологии. Таким образом, кажущееся завышение экспериментальных значений максимальной сорбционной ёмкости, а также значительный разброс данного параметра между разными образцами пектинов, могут находить своё логическое объяснение в явлениях первичной нуклеации и последующего поэтапного роста указанных заряженных кластерных образований.

В зависимости от концентрации ионов меди внешнего раствора изучена сорбционная ёмкость пектиновых полисахаридов. В рассматриваемой ситуации процесс извлечения ионов реализуется посредством механизма химической сорбции. Сущность данного явления заключается в установлении динамического баланса между концентрацией катионов меди в объёме раствора и их долей, связанной в составе координационных комплексов на поверхности сорбента. Первоначально наблюдение может привести к заключению о полном насыщении всех доступных активных центров полимерной матрицы.

Тем не менее, дальнейшее увеличение содержания ионов металла в растворительной фазе стимулирует продолжение процесса связывания и закономерный рост величины удельной адсорбции (q_i). Наглядной иллюстрацией служат экспериментальные данные: при концентрации 0,0125 мэк/мл показатель q достигает 0,98 мэк/г, тогда как при повышении этого

параметра до 0,025 мэк/мл фиксируется уже 1,25 мэк/г (табл. 3.4).

Следовательно, поэтапное наращивание количества ионов металла в растворе оказывает смещающее воздействие на положение химического равновесия, направляя его в сторону интенсификации образования устойчивых комплексов меди с функциональными группами полисахаридных цепей. Конечная величина общей сорбционной ёмкости, достигнутая после полного исчерпания резерва свободных центров связывания, составила 4,76 мэк/г.

Таблица 3.4 - Экспериментальные данные по сорбции ионов меди пектиновыми полисахаридами корзинок подсолнечника при различных концентрациях

№	$C_{(Cu)}$, мэк/мл	q_i , мэк/г	q , мэк/г	S , г/г
1	0	0	0	10,17
2	0,0125	0,98	0,98	3,69
3	0,025	0,27	1,25	3,62
4	0,05	0,47	1,72	3,52
5	0,1	0,72	2,44	3,57
6	0,2	1,54	3,98	3,49
7	0,25	0,6	4,58	3,37
8	0,3	0,18	4,76	3,38

Важно подчеркнуть, что параллельно с основным процессом сорбции катионов меди регистрируется сопутствующее снижение степени набухания (S) пектинового геля, что наглядно отображено на рисунке 3.13. Физико-химической основой данного феномена выступает способность карбоксильных групп к ионизации молекул воды, что вызывает гидратацию и формирование устойчивой водной оболочки вокруг этих функциональных центров. Однако при внесении в систему ионов меди происходит их активное взаимодействие со свободными карбоксильными группами, результатом которого становится блокировка центров гидратации. Это, в свою очередь, индуцирует процесс десорбции связанных молекул воды, объясняя резкое уменьшение способности геля к набуханию уже при введении первой,

минимальной концентрации ионов металла.

Анализ представленного графика (рис. 3.13) позволяет констатировать, что уменьшение показателя набухаемости является устойчивым трендом, наблюдаемым независимо от конкретного уровня концентрации ионов меди в растворе. При этом кривые, соответствующие разным концентрациям, демонстрируют лишь несущественные количественные отличия друг от друга, сохраняя общую идентичную форму и динамику снижения.

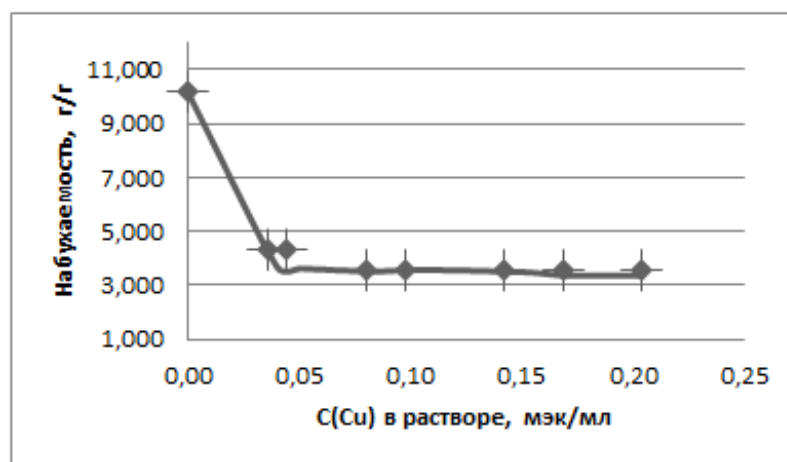


Рисунок 3.13 - Влияние сорбции ионов меди (Cu^{2+}) на набухаемость пектиновых полисахаридов

Изучена сорбционная способность ПВ КП по отношению к двухвалентным ионам меди, путём изучения ионообменного равновесия при постоянной ионной силе раствора, используя наиболее типичный динамический метод. Через колонку с ионитом пропускается раствор, содержащий оба обменивающихся (Na^+ и Cu^{2+}) иона в выбранных соотношениях при постоянной ионной силе (0.1% раствор NaCl) до тех пор, пока состав раствора не перестаёт изменяться после контакта с ионитом.

Анализируя содержание обменивающихся ионов в фазе полимера, были рассчитаны величины адсорбции (q) при различных степенях заполнения сорбента ионами меди. При проведении экспериментального исследования количественное содержание ионов меди в исходных и

равновесных растворах устанавливалось с применением метода комплексонометрического титрования. Параллельно для всех исследуемых систем фиксировалась величина набухания сорбента в дистиллированной воде. Полученный массив экспериментальных значений послужил основой для последующих вычислений, позволивших установить количественный состав как раствора, так и сформированного гидрогелевого комплекса с внедрёнными катионами меди.

В таблице 3.5 систематизированы исходные характеристики, а также величины сорбционной ёмкости (q), характеризующие процесс извлечения ионов меди гидрогелем на основе корзинки подсолнечника в условиях вариации соотношений между обменивающимися ионами.

Для наглядной иллюстрации наблюдаемых закономерностей на рисунке 3.15 представлена графическая зависимость степени сорбции катионов меди гидрогелями МГ КП от состава внешней жидкой фазы. При этом суммарная концентрация ионов в растворе во всех точках графика поддерживалась на постоянном уровне, равном $C_0(\text{общ.}) = 0,393$ мэк/мл.

Таблица 3.5 - Влияние состава обменных ионов в растворе на максимальную сорбционную ёмкость гидрогеля МГ КП по отношению к ионам меди (q_m)

$C_0(\text{Cu}),$ мэк/мл	$C(\text{NaCl}),$ мэк/мл	$C(\text{общ}),$ мэк/мл	$C_{\text{p-p}}(\text{Cu}),$ %экв	$q_m,$ мэк/г
0,00	0,42	0,42	0,0	0,00
0,04	0,38	0,42	8,2	0,91
0,07	0,35	0,42	17,0	1,38
0,14	0,27	0,41	34,5	1,52
0,22	0,18	0,40	55,5	1,72
0,23	0,14	0,37	63,4	2,26
0,31	0,09	0,40	77,7	4,14
0,32	0,00	0,32	100,0	4,96

Из рисунка 3.15 видно, что с возрастанием содержания ионов меди в составе внешнего раствора происходит увеличение величины сорбции, которая достигает области насыщения при объёме выхода раствора 35-45 мл. Значения максимальной сорбции (q_m), (табл. 3.5), наряду с данными набухания комплексов в воде (табл. 3.6) были использованы для последующих расчётов состава комплексов ($C(\text{Cu})$, экв% в МГ) и молярной концентрации ионов меди ($m_c(\text{Cu})$, мэк/г H_2O) в фазе гидрогеля (табл. 3.6).

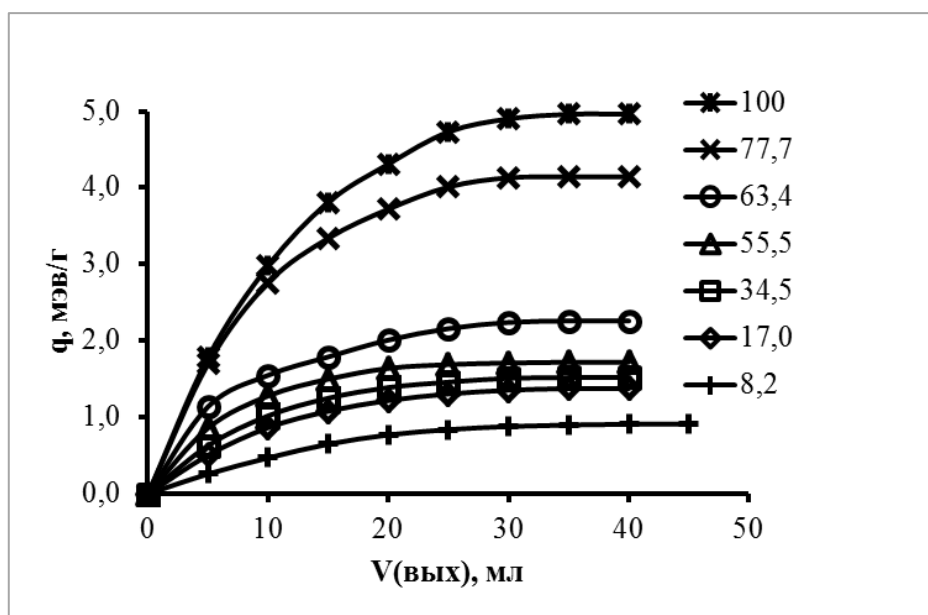


Рисунок 3.15 - Зависимость сорбции ионов меди гидрогелем МГ КП от объёма выхода внешнего раствора при различных значениях составов обменивающихся ионов, $C_o(\text{общ.})=0,393$ мэк/мл. Цифры на графике отражают содержание ионов меди в %экв

Степень набухания комплексов (S_o) определяли по массам исходного (m_o) и набухшего (m) образцов по формуле $S_o=(m-m_o)/m_o$. В данном случае масса поглощённой воды относится к массе комплекса. Чтобы перейти от массы комплекса к массе МГ, необходимо ввести поправку в виде: $S=(S_o \cdot 1000)/(1000-q_m \cdot \text{Э}(\text{Cu}))$, где $\text{Э}(\text{Cu})$ - эквивалент меди, а величину молярной концентрации рассчитывали по формуле: $m_c(\text{Cu})=q_m/S$. Из таблицы 3.6 видно, что при обогащении состава внешнего раствора ионами

меди и, соответственно возрастании их концентрации в фазе гидрогеля, набухаемость комплекса резко падает от величин S_0 более десяти до $S_0 \sim 2$ г/г, и на этом уровне остаётся во всей области состава обменивающихся ионов во внешнем растворе.

Максимальное значение q_m при выбранных условиях эксперимента составляет 4,96 мэк/г (табл. 3.6) и естественно будет изменяться при варьировании общей концентрации обменивающихся ионов ($C(\text{общ})$, мэк/мл, табл. 3.5). Величина $q_{m\text{м}}=4,96$ мэк/г достаточно близка к предельному значению $q_m = 6,29$ ранее найденному из концентрационной зависимости сорбции ионов меди гидрогелями МГ КП.

Оба значения величины q_m значительно больше, чем значение $q_m=2,82$, рассчитанное по данным содержания остатков галактуроновой кислоты в МГ КП.

Таблица 3.6 - Степень набухания, молярная концентрация и состав комплексов МГ КП с ионами меди в фазе гидрогеля

$C(\text{Cu})$, экв% в р-ре	q_m , мэк/г компл	S_0 , г/г	S , г/г	$m_c(\text{Cu})$, мэк/г H_2O	$C(\text{Cu})$, экв% в МГ
0,00	0,000	10,187	10,187	0,000	0,00
8,20	0,910	3,879	3,994	0,228	11,19
16,99	1,375	1,913	2,000	0,687	33,76
34,54	1,520	1,850	1,944	0,782	38,40
55,52	1,720	1,876	1,984	0,867	42,58
63,36	2,260	1,962	2,114	1,069	52,51
77,74	4,140	1,943	2,237	1,851	90,91
100,00	4,960	2,053	2,437	2,036	99,98

Однако при увеличении содержания ионов меди в составе обменивающихся ионов от 60 до 100% продолжается сорбция ионов меди МГ КП до величин более 5 мэк/г.

Следует обратить внимание также на зависимость величины q_m от состава обменивающихся ионов (рис. 3.16), где видно, что график имеет двухступенчатый характер. Первая ступенька расположена в области

$q_m \sim 1,4-1,7$ при содержании ионов меди ($x(\text{Cu})$) от 20 до 60% в составе обменивающихся ионов. Найденная величина q_m достаточно близка к рассчитанному по остаткам ГК значению ($q_m=2,82$), и в этой области концентрации ионов меди должно было бы исчерпано количество сорбционных центров.

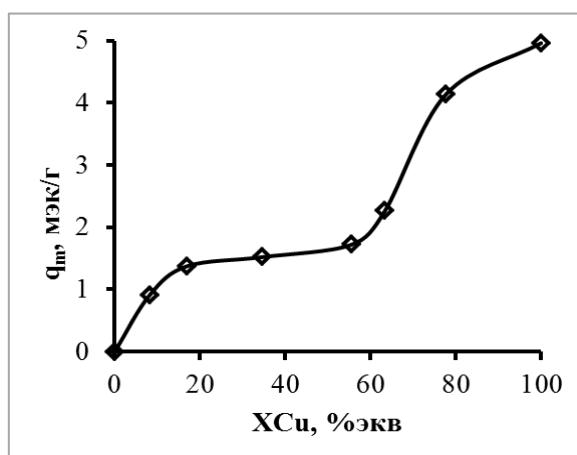


Рисунок 3.16 - Зависимость величины q_m от содержания ионов меди в составе обменивающихся ионов

Хотя величины предельной сорбционной ёмкости пектиновых полимеров в условиях статического ($q_m=4,74$ и $5,26$ мэк/г) и динамического ($q_m=6,29$ и $5,21$ мэк/мл) экспериментов демонстрируют лишь несущественные расхождения, их абсолютные значения радикально отличаются от теоретически рассчитанного параметра. Последний был определён на основе данных о содержании остатков галактуроновой кислоты и составил всего $q_m=2,82$ мэк/г. Наблюдаемое более чем двукратное превышение экспериментальных показателей над расчётным во всех исследуемых режимах служит основанием для выдвижения научного предположения. Согласно данной гипотезе, в системе протекает не только классический процесс ионного связывания, но и сопряжённая реакция восстановления катионов меди. Роль мягких восстановителей в этой реакции выполняют функциональные группы, имманентно присутствующие в

структуре полисахаридов: гидроксильные, карбоксильные и карбонильные. Ключевым следствием данного процесса является нуклеация и рост заряженных металлических кластеров, обладающих полиморфизмом по размеру.

В непосредственной связи с изложенной моделью было исследовано поведение сформированных комплексов. Экспериментально изучена возможность обратного извлечения (десорбции) ионов меди из полисахаридной матрицы путём её обработки раствором хлорида натрия. В рамках данной задачи анализировалось влияние концентрации ионов натрия на эффективность вытеснения катионов меди, а также отслеживалась динамика изменения степени набухания геля после удаления из его структуры ионов тяжёлого металла. Все исследования проводились в условиях нейтральной среды и комнатной температуры с использованием методики динамического режима.

Интегрируя данные по содержанию ионов меди во всех полученных фракциях раствора, определяли совокупное количество катионов металла, которое может быть десорбировано из сформированного полисахаридного комплекса.

Процедура извлечения ионов меди из полимерной матрицы была инициирована с использованием раствора хлорида натрия концентрацией 0,1 мэк/мл. Данный раствор обеспечил вытеснение лишь 0,108 мэк ионов, что соответствует примерно 10% от их общего содержания в комплексе, составившего 2,89 мэк/г. Повышение концентрации натрия до 1 мэк/мл привело к росту эффективности десорбции до 0,396 мэк, что составило 38% от исходного количества ионов меди (2,50 мэк/г) в образце.

Наблюдаемая тенденция подтверждает правило, согласно которому последовательное увеличение концентрации ионов натрия в растворе закономерно усиливает степень вытеснения катионов меди из координационной сферы полисахарида. Так, при концентрации 3 мэк/мл было извлечено 47% ионов (0,415 мэк из 2,26 мэк/г), а при 4 мэк/мл

эффективность возросла до 78% (0,517 мэк из 1,72 мэк/г). Однако дальнейшая интенсификация процесса столкнулась с ограничением: увеличение концентрации натрия до 5 мэк/мл не привело к росту десорбции, оставив количество извлечённых ионов меди на уровне, идентичном результату при 4 мэк/мл (рис. 3.17).

Можно указать на ещё один немаловажный момент, что в процессе десорбции ионов меди из полисахаридных комплексов наблюдается возрастание набухаемости комплекса. Это возможно за счёт освобождения карбоксильных групп полимера, которые способны ионизировать диполи воды вокруг себя. Однако набухаемость полимера не достигнет набухаемости исходного полимера (рис. 3.18).

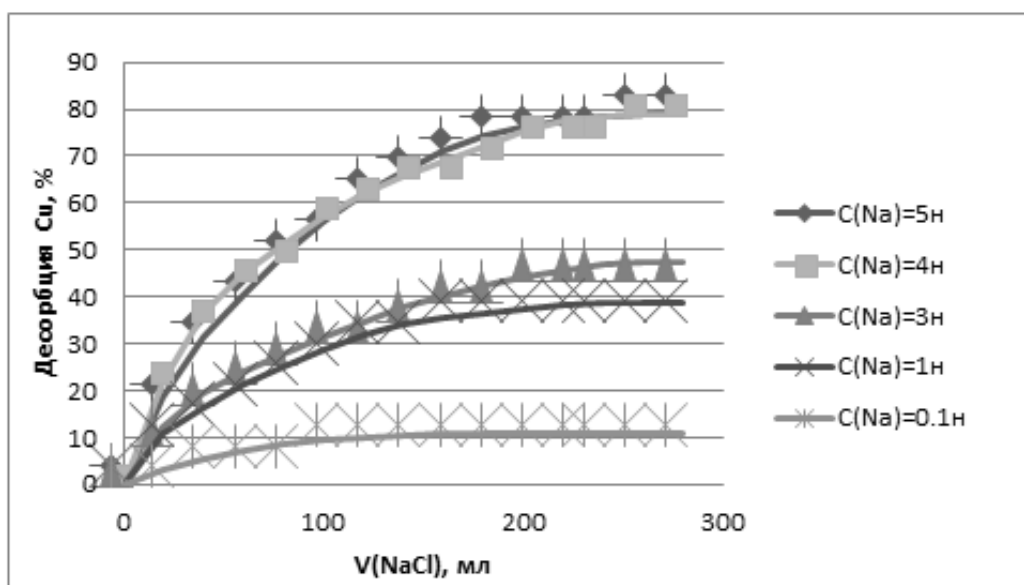


Рисунок 3.17 - Влияние концентрации хлорида натрия ($NaCl$) на извлечение ионов меди (Cu^{2+}) из раствора

Особого внимания в рамках анализа заслуживает зависимость эффективности процесса от уровня концентрации ионов натрия в растворе. Можно констатировать, что растворы с минимальной концентрацией натрия характеризуются низким значением ионной силы, что обуславливает их невысокую эффективность в вытеснении катионов меди. В данном случае

основной объём десорбции наблюдается в интервале от первой до пятой собираемой фракции, после чего на кинетической кривой фиксируется выход процесса на постоянное плато, графически отображаемое прямой горизонтальной линией.



Рисунок 3.18 - Влияние десорбции ионов Cu^{2+} на набухающую способность полисахаридных сорбентов

В противоположность этому, увеличение ионной силы раствора за счёт роста концентрации натрия приводит к значительной активации процесса десорбции. Данное изменение проявляется в виде более протяжённых и выраженных сигналов на хроматограммах: кинетические кривые приобретают более пологий и изогнутый характер, а процесс активного высвобождения ионов прослеживается вплоть до сбора поздних фракций раствора. Тем не менее, принципиальным результатом является то, что даже при использовании растворов с высокой ионной силой максимальная степень извлечения катионов меди из полисахаридной матрицы не преодолевает барьер в 80% от их первоначального общего содержания в комплексе.

Интерпретация этих экспериментальных данных носит двойственный характер. С одной стороны, они служат весомым аргументом в пользу ранее выдвинутой гипотезы о формировании стабильных металлокластеров,

отличающихся высокой энергией связи с полимером. С другой стороны, наблюдаемый лимит десорбции может указывать на возможность образования прочных координационных связей непосредственно между ионами меди и гидроксильными группами полимерного каркаса, что требует для своего разрыва иных, более жёстких химических условий. Таким образом, для окончательного установления природы и прочности образующихся связей представляется необходимой постановка дополнительных углублённых исследований.

Исследованы сорбционные свойства пектиновых полисахаридов по отношению к ионами урана в кислой (после выщелачивания урансодержащих почв серной кислотой) и нейтральной (шахтная вода) средах. Следует отметить, что полученные растворы содержат не только ионы урана, но и другие ионы металлов. Сорбционная ёмкость пектиновых полисахаридов по отношению к ионам урана не считается максимальным, так как данный сорбент способен сорбировать к себе любые другие ионы поливалентных металлов, что понижает его максимальную сорбционную ёмкость в отношении ионов урана.

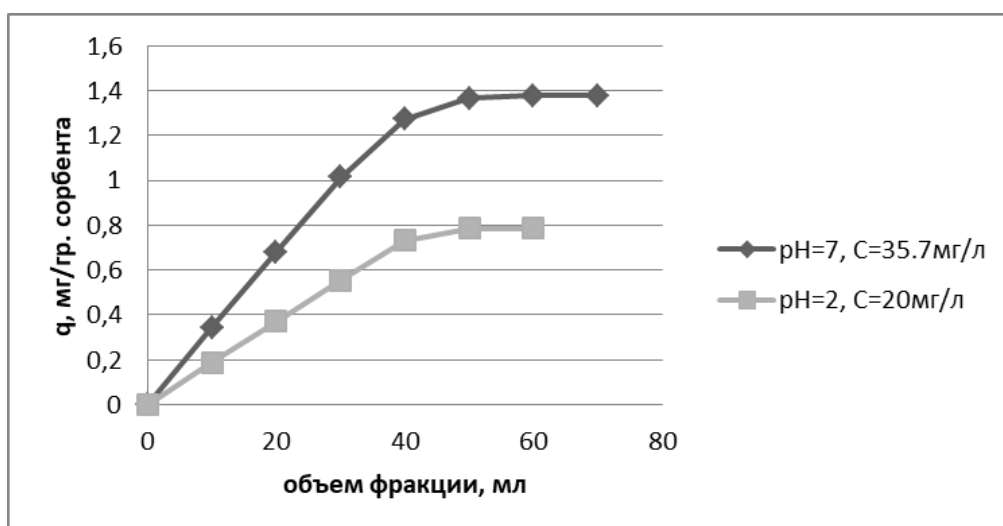


Рисунок 3.19 - Сорбционная ёмкость гидрогеля на основе пектиновых полисахаридов в отношении ионов урана

Не учитывая содержание других ионов металлов, максимальная сорбционная ёмкость сорбента на основе пектиновых полисахаридов по отношению к ионам урана в нейтральной среде при концентрации 35,7 мг/л составляет 1,38 мг/г сорбента, а в кислой среде при концентрации 20 мг/л составляет 0,8 мг/г сорбента (рис. 3.19).

Проведённые исследования демонстрируют выраженную способность природного сорбента, синтезированного на основе пектиновых полимеров, к эффективному связыванию ионов урана из раствора. Эти данные служат прямым экспериментальным подтверждением значительной сорбционной ёмкости, которой обладает структура микрогеля, созданного из указанных полисахаридов. Следует отметить, что данный материал, демонстрируя сходные с другими катионами металлов механизмы взаимодействия, формирует специфические активные центры, комплементарные для координации и последующей иммобилизации уранил-ионов.

3.5. Идентификация сорбционных центров в пектиновых полисахаридах методом ИК-спектроскопии

Структурные единицы пектиновых полисахаридов содержат целый ряд разнообразных по своей химической сущности функциональных образований. К числу таковых можно причислить гидроксильные и карбоксильные группы, их эфирные производные, а также формы, связанные с ионами металлов. Данные группы демонстрируют неодинаковую электронодонорную активность, что в совокупности приводит к формированию многочисленных полимерных координационных соединений. В структуру этих комплексов могут инкорпорироваться разнообразные низкомолекулярные вещества и ионы металлов.

Именно эти фундаментальные химические характеристики пектиновых веществ предопределили направление исследования их сорбционного потенциала. Комплексный анализ был выполнен с применением различных экспериментальных методик в изменяющихся условиях по отношению к

широкому спектру ионов металлов. В рамках данного исследования были количественно оценены параметры поглощения медных катионов пектиновыми материалами. Измерения проводились в статическом и динамическом режимах на образцах микрогеля, полученного из корзинок подсолнечника, использовавшихся как в высушенном, так и в предварительно гидратированном виде. Экспериментально установленные величины предельной сорбционной ёмкости (q_m) составили последовательно 4,75, 5,21, 5,26 и 6,29 мэк/г для указанных различных состояний и режимов.

Кроме того, в ходе работы была выявлена существенная зависимость сорбционной способности от химической природы поглощаемого катиона. Так, определённые значения ёмкости для ионов кобальта (Co^{2+}) и цинка (Zn^{2+}) достигли 8,62 и 4,55 мэк/г соответственно. Параллельно изучалось влияние концентрации ионов меди во внешней среде, а также присутствия ацетатного буфера на эффективность процесса связывания, что позволило получить более полную картину взаимодействия пектиновых полимеров с ионами металлов в растворах различного состава.

В ходе исследования сорбционных характеристик пектиновых полисахаридов по отношению к двухвалентным катионам металлов было выявлено одно существенное несоответствие. Обнаружена значительная разница между экспериментально определённой величиной максимальной сорбционной ёмкости (q_m) и её теоретическим значением, рассчитанным исходя из содержания в полимере остатков галактуроновой кислоты (теоретическое $q_m = 2,82$ мэк/г). Практически установленный показатель превышает теоретический расчёт более чем в два раза, что указывает на существование дополнительных механизмов связывания.

В качестве рабочей гипотезы для объяснения этого феномена было предложено, что в системе протекает не только ионообменная сорбция, но и химическое восстановление ионов меди (Cu^{2+}). Предполагаемыми восстановителями могут выступать функциональные группы самой макромолекулы полисахарида, такие как гидроксильные, карбоксильные и

карбонильные. В результате восстановления возможно последующее образование стабилизированных полимерной матрицей заряженных кластеров или наночастиц металлической меди различного размера.

С целью проверки данной гипотезы был поставлен эксперимент по десорбции. Ионы меди извлекались из сформированных полисахаридных комплексов путём обработки растворами хлорида натрия различной концентрации. Была выявлена прямая зависимость: с ростом ионной силы внешнего раствора электролита степень извлечения ионов меди увеличивалась. Однако ключевым наблюдением стал тот факт, что даже при максимальных концентрациях NaCl удавалось десорбировать не более 80% от общего количества связанной меди. Этот результат косвенно подтверждает возможность образования прочно удерживаемых полимером наночастиц, которые не подвергаются ионообменному замещению.

Тем не менее, полученные данные о набухаемости полимера после процедуры извлечения ионов вносят определённое противоречие. Значение степени набухания пектинового полисахарида после десорбции составило 5,1 г/г, что существенно ниже его исходного показателя (10,32 г/г). Если бы основным процессом было лишь образование и последующее удаление наночастиц, следовало ожидать более полного восстановления гидрофильных и объёмных свойств полимерной сетки. Наблюдаемое неполное восстановление набухаемости позволяет предположить, что взаимодействие с ионами меди приводит к необратимым структурным изменениям в полимерной матрице.

Следовательно, ключевой задачей представленного этапа научного исследования стало выявление и характеристика активных сорбционных центров в структуре пектиновых полисахаридов. Для достижения этой цели был применён метод инфракрасной спектроскопии. Работа была направлена на детальное изучение вклада конкретных функциональных групп полимерной цепи в процесс формирования координационных соединений с металлами, а также на установление принципиальной возможности

образования устойчивых химических связей между этими группами и многозарядными катионами.

В качестве основных объектов для спектрального анализа были выбраны синтезированные комплексы пектиновых полисахаридов с ионами различных металлов: кальция (МГ – *Ca*), меди (МГ – *Cu*), натрия (МГ – *Na*) и уранила (МГ – *UO₂*). Исследование химических связей в данных соединениях проводилось на Фурье-ИК-спектрометре модели FT-IR Spectrum 65 фирмы *Perkin Elmer*. Для получения высококачественных спектров твёрдых образцов использовалась специальная приставка, работающая на принципе нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО, или ATR – *Attenuated Total Reflection*).

Конкретная методика ИК-спектрального исследования металл-полимерных комплексов заключалась в следующем: порошкообразные пробы анализировались на указанном спектрометре в широком диапазоне частот - от 4000 до 600 см⁻¹. Такой диапазон позволяет охватить характеристические полосы поглощения, соответствующие валентным и деформационным колебаниям ключевых функциональных групп, таких как карбоксильные, гидроксильные и другие, участвующие в комплексообразовании, и проследить за их изменениями при взаимодействии с разными ионами металлов.

Исходя из электронного строения и химических особенностей функциональных фрагментов, входящих в состав пектиновых полисахаридов, включая гидроксильные (-ОН), простые эфирные (-О-), карбонильные (>C=O), карбоксильные (-COOH) и сложноэфирные (-COOCH₃) группы, можно предположить механизм связывания ионов металлов. Наличие на атомах кислорода этих структур неподелённых электронных пар создаёт условия для протекания процесса координации, в ходе которого именно эти электронодонорные центры природного полимера выступают в роли лигандов, формируя устойчивые комплексы с катионами.

Экспериментальное подтверждение структурных особенностей и характера взаимодействий было получено методом инфракрасной спектроскопии. Анализ ИК-спектров позволяет идентифицировать ключевые структурные элементы и следы комплексообразования:

Наличие полос поглощения при 956, 886 и 830 см^{-1} является характерным указанием на существование α -1,4-гликозидной связи, соединяющей мономерные звенья уроновых кислот в полимерную цепь. Присутствие в спектре интенсивных полос при 1013 и 1050 см^{-1} служит надёжным свидетельством того, что моносахаридные остатки находятся в пиранозной, то есть шестичленной циклической, форме. Важным диагностическим признаком взаимодействия является возникновение слабой, но отчётливой полосы в области 1151 см^{-1} . Эта особенность спектра интерпретируется как указание на координационное связывание ионов металла именно с гидроксильными группами полимера. Структурную информацию о карбоксильных группах предоставляет полоса поглощения около 1370 см^{-1} . Её наличие подтверждает, что часть этих групп этерифицирована метанолом, то есть присутствует в форме метиловых эфиров ($-\text{COOCH}_3$), что является важным параметром, влияющим на сорбционные и желирующие свойства пектина.

В представленных спектральных данных (рис. 3.20-3.23) наблюдаются характерные и интенсивные сигналы при 1602 см^{-1} и 1407 см^{-1} . Данные полосы соответствуют валентным асимметричным и симметричным колебаниям ионизированной карбоксильной группы ($-\text{COO}^-$), что является прямым свидетельством образования солей пектиновых полисахаридов.

В качестве референсного спектра исходного полимера, согласно литературным данным [119], фиксируется валентное колебание карбонильной группы ($\text{C}=\text{O}$) в области 1747 см^{-1} , типичное для протонированной, то есть свободной, карбоксильной функции ($-\text{COOH}$). Аналогичное поглощение вблизи 1727 см^{-1} отмечено на рисунке 3.21, что

также указывает на присутствие непрореагировавших –COOH групп в исследуемом образце.

При этом в аналогичном спектральном регионе для комплекса пектина с медью регистрируется лишь слабо выраженный максимум. Такое существенное ослабление сигнала карбонила связано со спецификой формирования комплекса с уранил-ионами в кислой среде. Установление равновесия в системе приводит к конкурентному взаимодействию между ионами водорода карбоксильных групп и катионами уранила, что снижает долю свободных –COOH групп, ответственных за поглощение в области $\sim 1740-1720\text{ см}^{-1}$, и смещает баланс в сторону ионизированной формы –COO^- , проявляющейся полосами при 1602 и 1407 см^{-1} . Это подтверждает активное вовлечение карбоксилатов в процесс координации с ионами металла.

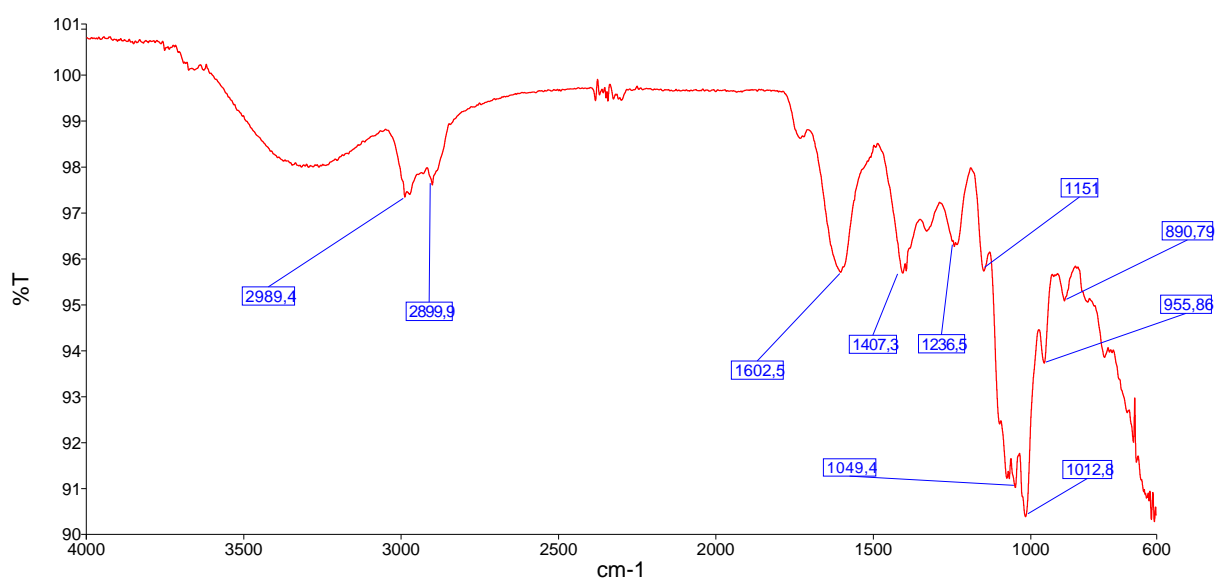


Рисунок 3.20 - ИК-спектры, подтверждающие образование комплекса между пектиновым микрогелем и ионами меди

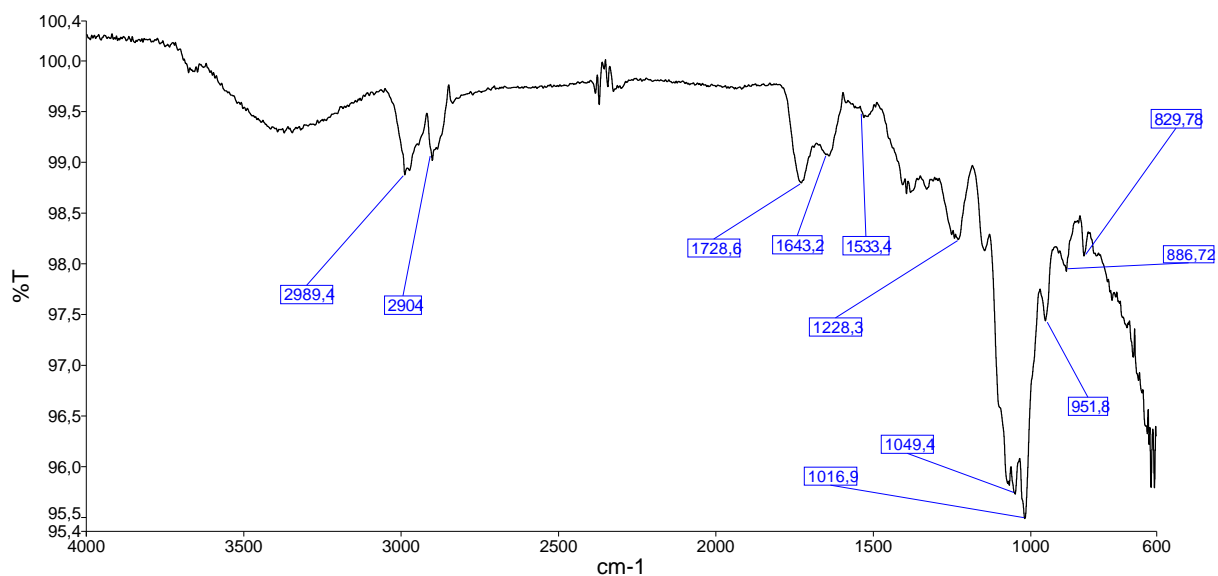


Рисунок 3.21 - ИК-спектры, подтверждающие образование комплекса между пектиновым микрогелем и ионами уранила

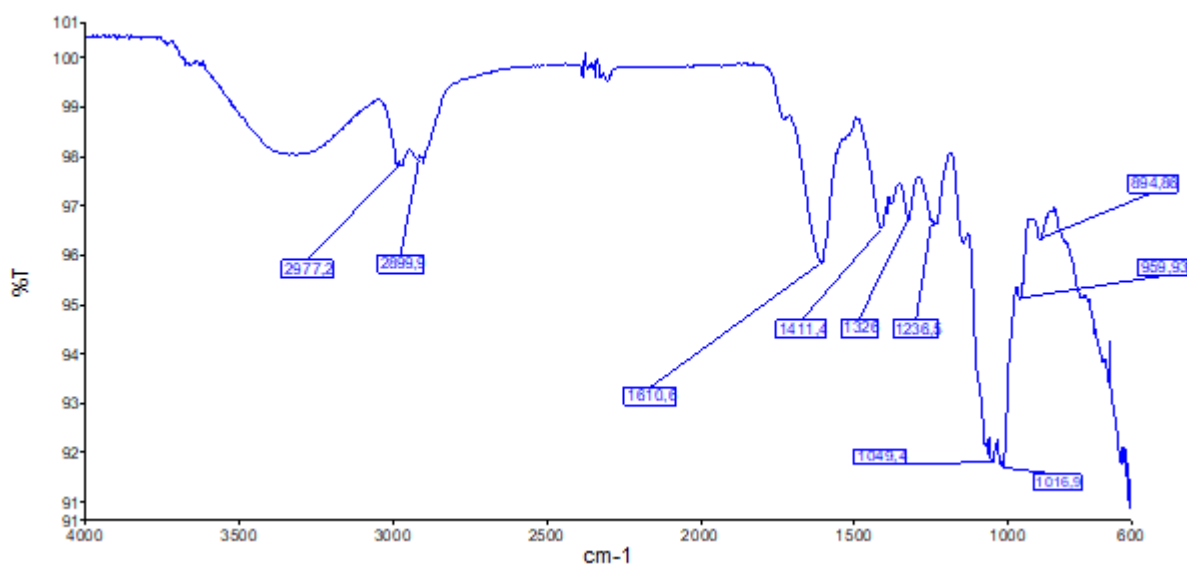


Рисунок 3.22 - ИК-спектры, подтверждающие образование комплекса между пектиновым микрогелем и ионами натрия

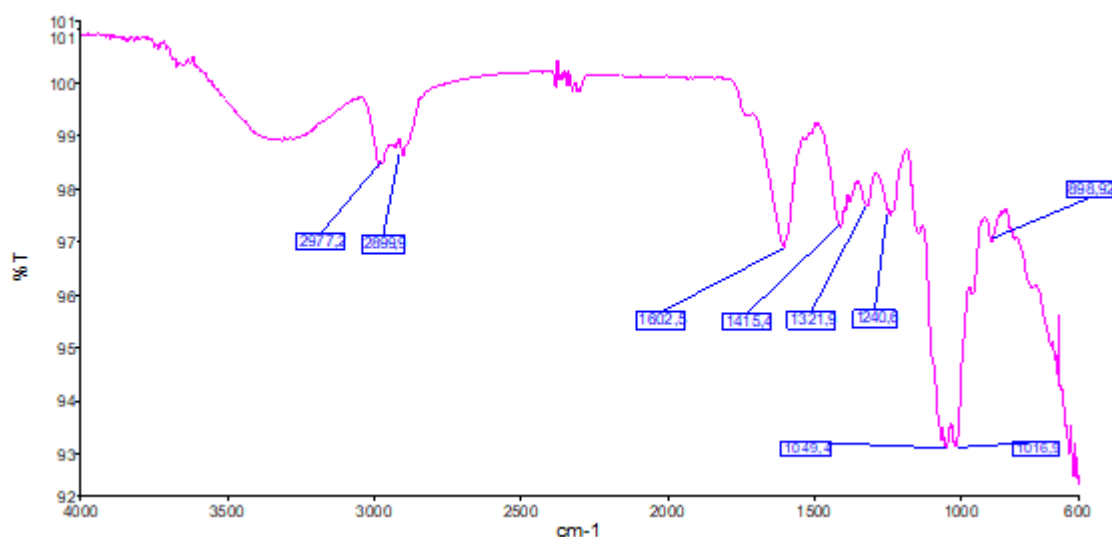


Рисунок 3.23 - ИК-спектры, подтверждающие образование комплекса между пектиновым микрогелем и ионами кальция

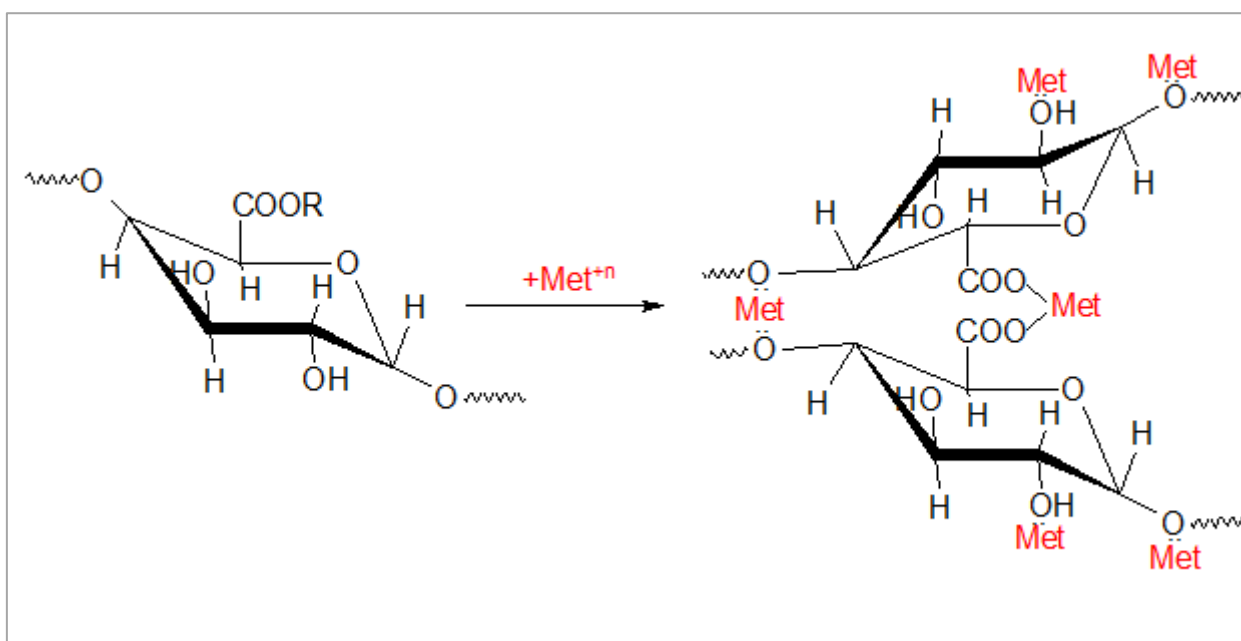


Рисунок 3.24 - Модель связывания ионов металлов карбоксильными группами пектиновых полисахаридов (*Met* – катионы металла, *R* – *H*/*-CH₃*)

Ключевыми путями взаимодействия катионов металлов с природными сорбентами на базе пектиновых полисахаридов служат несколько основных механизмов. В их число входят реакции ионного обмена, где активное

участие принимают карбоксильные и гидроксильные функциональные группы полимерной цепи. Параллельно может протекать процесс координационного комплексообразования с вовлечением тех же гидроксильных и карбоксильных групп, а также карбонильных фрагментов макромолекулы (рис. 3.24). Дополняет спектр возможностей физическая адсорбция на развитой поверхности полимерной матрицы.

Существенным аспектом данных процессов выступает вариативность образования межмолекулярных водородных связей в ходе контакта пектиновых полимеров с многозарядными катионами металлов. В рамках проведённого исследования удалось не только идентифицировать наиболее вероятный из перечисленных механизмов в конкретных условиях, но и детально охарактеризовать химическую природу активных сорбционных центров. Установлены также специфические особенности их координационного взаимодействия с различными типами ионов.

Интеграция фундаментальных знаний о механизмах сорбции с данными о формах нахождения ионов металлов в растворах создаёт прочную научную основу для решения ряда прикладных задач. Такой комплексный подход позволяет аргументированно разрабатывать технологии, например, для глубокой очистки промышленных сточных вод от токсичных металлов, кондиционирования питьевой воды или рафинации пищевых сред. Он же диктует критерии для осознанного выбора оптимальных рабочих параметров процесса и самих сорбционных материалов. К числу критически важных требований к последним относятся экономическая эффективность и доступность исходного сырья, высокая кинетическая скорость поглощения, а также селективность по отношению к целевым ионам в сложных многокомпонентных системах.

3.6. Комплексообразующие свойства пектиновых полисахаридов с билирубином

Учитывая тот факт, что карбоксильная группа пектиновых полисахаридов является потенциальным центром ионного взаимодействия, нами по экспериментальным данным содержания ГК, СЭ, Кс, Кэ и содержания ионов кальция, были рассчитаны концентрации свободных (свГК), этерифицированных (эГК) и кальцийсвязанных (СаГК) звеньев ГК исходного полимера, а также их сорбционной активности по отношению к билирубину (табл. 3.7).

При анализе сведений, представленных в таблице 3.7, становится очевидным, что рассчитанные характеристики пектиновых полисахаридов, синтезированных из различных видов растительного сырья и полученных разными технологическими подходами, демонстрируют значительные расхождения. Следовательно, вполне логично предположить, что данные биополимеры будут проявлять неодинаковую способность к сорбции билирубина.

Фактически, как подтверждают результаты, приведённые в таблице 3.7, процессы связывания билирубина с пектиновыми полисахаридами демонстрируют заметные различия. Несмотря на общую схожесть механизма сорбции, степень связывания резко варьирует в зависимости от происхождения исходного материала.

Таблица 3.7 - Взаимосвязь содержания ГК и сорбционной активности пектиновых полисахаридов по отношению к билирубину

Образец	С(свГК + СаГК), мэк/ г	С(СаГК), мэк/г	С(свГК), мэк/г	С(эГК), мэк/г	q(Билирубин), мкмоль/г
ПВ – Пр	0,189	0,125	0,064	3,298	3,486
ПВ – ЯВ	0,808	0,125	0,683	1,896	2,705
ПВ – КПст	2,060	0,625	1,435	1,380	3,440
ПВ – КПд	2,143	0,125	2,018	1,995	4,138
МГ – Пр	1,975	0,500	1,475	1,991	3,966
МГ – ЯВ	1,906	1,500	0,406	1,417	3,323
МГ – КПст	2,821	2,125	0,696	0,917	3,738
МГ – КПд	2,384	1,250	1,134	1,961	4,346

Так, например, сорбционная способность микрогелей, выделенных из корзинок подсолнечника, значительно превосходит аналогичные показатели у пектинов, полученных из плодов персика и яблока. При одинаковых условиях эксперимента максимальная сорбционная ёмкость микрогелей оказывается выше, чем у пектиновых образцов (ПВ), что подтверждает их более выраженный потенциал в связывании билирубина.

В то же время, несмотря на наличие одноименных зарядов в пектиновых полисахаридах и билирубине, обусловленное наличием карбоксильной группы в обоих компонентах, сам факт возможности процесса сорбции на первый взгляд кажется странным. Другой важной особенностью процесса сорбции является отсутствие влияния природы пектиновых полисахаридов на их сорбционную способность по отношению к билирубину.

Совпадение наличия идентичных отрицательно заряженных функциональных центров - карбоксильных групп - в молекулярной структуре пектиновых соединений и билирубина вызывает предположение о возможных затруднениях их прямого взаимодействия. В связи с этим нами было принято решение частично нейтрализовать активность карбоксильных фрагментов микрогеля посредством введения дополнительного количества кальциевых ионов. Для реализации данной процедуры образцы микрогеля подвергались обработке растворами хлорида кальция (CaCl_2) различной молярной концентрации, варьирующейся в диапазоне от 0 до 5 М.

В результате проведённых манипуляций было получено десять вариантов микрогеля, отличающихся содержанием кальциевых ионов в пределах от 2,35 до 16,9 мэк/г.

В представленном графике 3.25 показана изотерма сорбции кальциевых ионов микрогеля КП, где отчётливо прослеживается, что зависимость сорбции от равновесной концентрации приобретает характерную S-образную кривую, завершающуюся устойчивым плато и демонстрирующую типичное поведение полимерных систем.

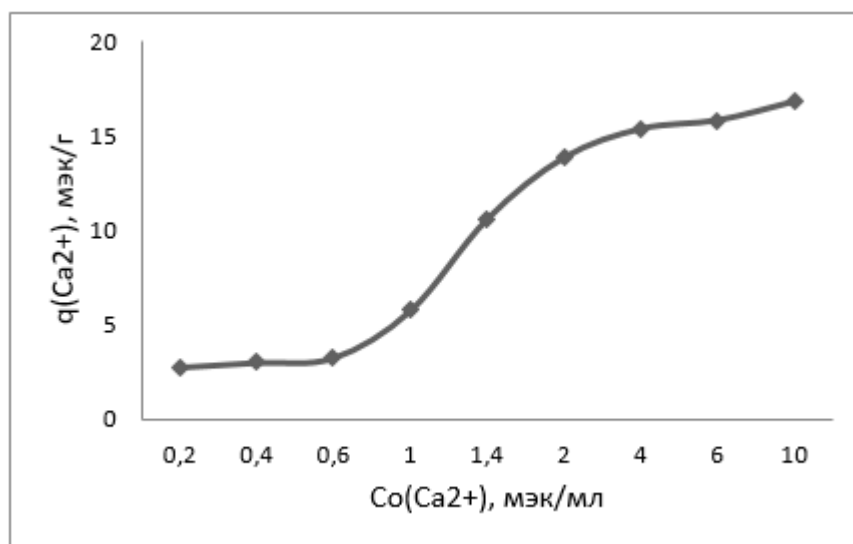


Рисунок 3.25 - Адсорбционные свойства микрогелей корзинки подсолнечника по отношению к кальцию

На начальных стадиях при низких концентрациях сорбата связывание кальция пектиновыми полисахаридами выражено крайне слабо, однако по мере увеличения содержания ионов в растворе сорбция постепенно возрастает и достигает максимального значения около 15,2 мэк/г, после чего показатель остаётся практически неизменным, фиксируясь на стабильном уровне и подтверждая насыщение активных центров. Подобная динамика, по всей вероятности, указывает на кооперативный механизм связывания кальция пектиновыми структурами, что согласуется с особенностями их полимерной организации, а также подтверждается экспериментальными данными, демонстрирующими коллективный характер сорбции.

Для удаления билирубина из растворов и плазмы крови применялись как исходный микрогель с содержанием кальция 2,35 мэк/г, так и модифицированные образцы микрогеля, насыщенные различным количеством кальциевых ионов, что обеспечивало вариативность сорбционной активности и позволяло оценить влияние степени кальциевой модификации на эффективность связывания.

Факт того, что одноимённо заряженные молекулы способны вступать во взаимодействие благодаря наличию карбоксильных групп, на первый

взгляд вызывает сомнение в механизме их сближения.

Тем не менее, данное противоречие можно объяснить, если рассматривать присутствие кальциевых ионов в структуре полисахарида как фактор, частично компенсирующий отрицательные заряды карбоксильных фрагментов обеих молекул, что открывает возможность для включения дополнительных типов связей и ослабления электростатического отталкивания.

Кроме того, нельзя исключать вероятность того, что соединение билирубина с пектиновыми полисахаридами осуществляется через образование своеобразных кальциевых мостиков, формирующихся между карбоксильными группами обоих компонентов и обеспечивающих устойчивую фиксацию комплекса.

Помимо ионного взаимодействия, сорбционные процессы могут протекать за счёт гидрофобных эффектов и водородных связей, которые начинают играть заметную роль после снижения уровня взаимного электростатического отталкивания, что делает систему более стабильной и многофакторной.

Подтверждением этих рассуждений служат экспериментальные данные: при увеличении содержания кальциевых ионов в микрогеле наблюдается рост его сорбционной способности по отношению к билирубину, что наглядно демонстрируется на рисунке 3.26 и отражает прямую зависимость эффективности связывания от степени кальциевой модификации.

Как видно из графика на рисунке 3.26, повышение концентрации кальция в микрогеле приводит к тому, что сорбция билирубина возрастает почти в два раза по сравнению с исходным образцом, что окончательно подтверждает ключевую роль кальциевых ионов в механизме связывания и объясняет наблюдаемый эффект.

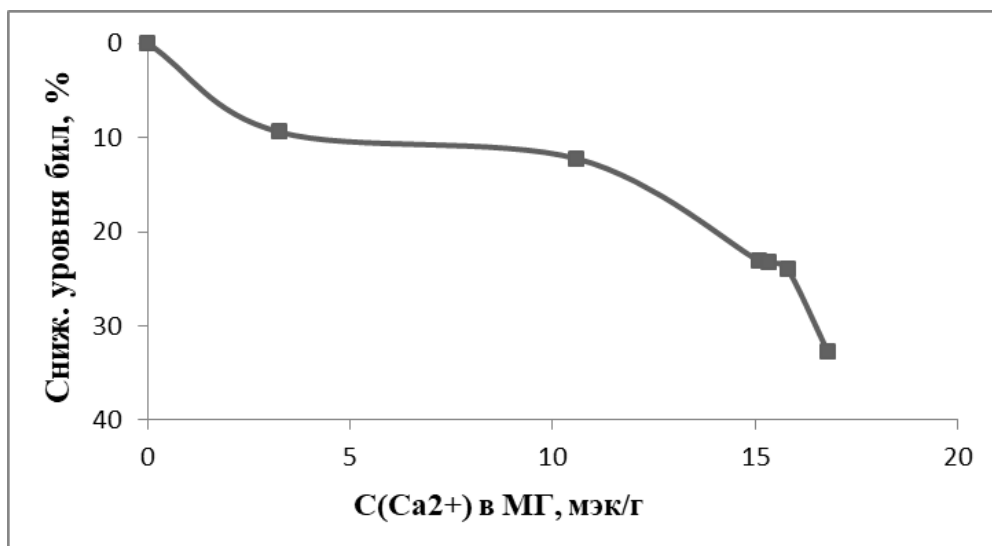


Рисунок 3.26 - Сравнение сорбции билирубина микрогелями (МГ КП) при разных уровнях кальциевой модификации

После подтверждения способности пектиновых полисахаридов связывать билирубин, нами была проведена серия опытов по его сорбции непосредственно из плазмы крови пациентов, где исходная концентрация билирубина варьировала в диапазоне от 150 до 550 мкмоль/л, что позволило оценить эффективность биополимеров в условиях, максимально приближённых к физиологическим.

Важно подчеркнуть, что все исследованные образцы пектиновых полисахаридов демонстрировали выраженную сорбционную активность по отношению к билирубину, снижая его уровень в плазме крови; при этом микрогель КП обеспечивал уменьшение концентрации примерно на 20%, что подтверждает его практическую значимость как сорбента.

Кроме того, была выявлена закономерность, аналогичная наблюдаемой при сорбции билирубина из модельных растворов: эффективность связывания возрастала по мере увеличения содержания кальциевых ионов в структуре образцов, что указывает на ключевую роль кальция в механизме взаимодействия.

Существенным фактором, определяющим интенсивность сорбционных процессов, является концентрация сорбата; при её повышении, как правило,

наблюдается рост степени связывания компонентов, что подтверждается экспериментальными данными.

На рисунке 3.27 показано снижение уровня билирубина относительно его исходной концентрации в плазме крови, где отчётливо видно, что зависимость имеет сложный и нелинейный характер, отражающий многоступенчатость сорбционного процесса.

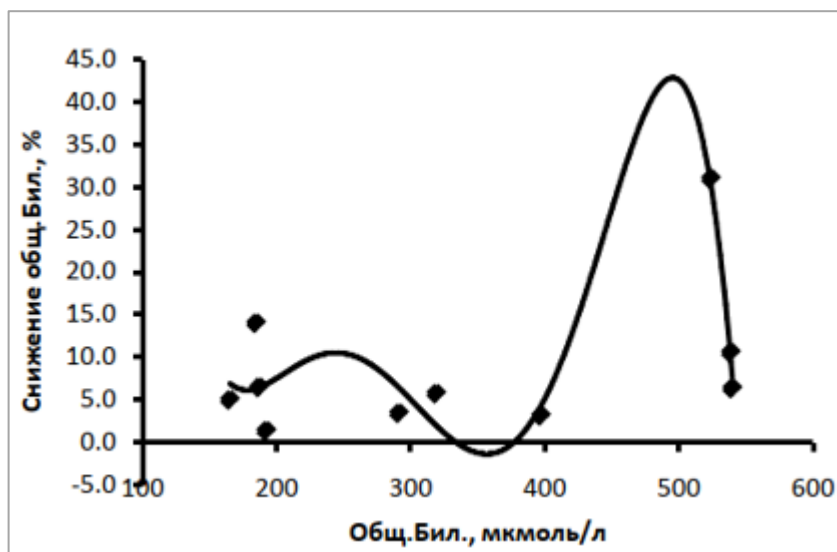


Рисунок 3.27 - Динамика уменьшения концентрации билирубина в плазме крови при воздействии микрогелей

При увеличении концентрации билирубина до диапазона 300–400 мкмоль/л существенных изменений в сорбции не наблюдается, а уровень снижения остаётся в пределах 5–15%, что указывает на наличие определённого порога насыщения системы.

Однако при дальнейшем возрастании концентрации сорбата сорбция билирубина микрогелем достигает максимума, и в этой области уровень снижения возрастает до 35%, что окончательно подтверждает кооперативный характер связывания и демонстрирует потенциал микрогеля как эффективного биосорбента.

В рамках проведённых экспериментов изучалась сорбционная способность металлокомплексов пектиновых полисахаридов при

варьировании концентрации сорбата, при этом особое внимание уделялось контролю изменений параметров реакционной среды раствора билирубина, что позволило более детально оценить динамику связывания и выявить особенности взаимодействия компонентов. В таблице 3.8 приводятся исходные данные о сорбции билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника из раствора. Следует обратить особое внимание на изменение рН-раствора билирубина после сорбции (табл. 3.8).

Таблица 3.8 - Сорбция билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника из раствора

№	Образцы	$m_{(обр.)}$, г	$pH_{p-ра}$ NaOH	$pH_{p-ра}$ бил. до сорбции	$pH_{p-ра}$ бил. после сорбции	$C_{(бил.)}$ после сорбции, мкмоль/л
Соотношение $V_{p-ра}$ бил. и $m_{сорб.} = 100 \text{ мл/г}$ // $C_{(бил.)} = 512,1 \text{ мкмоль/л}$						
1	МГКП	0,10005	12,06	11,98	10,22	172,1
2	CaMG	0,1004	12,06	11,98	11,11	136
3	FeMG	0,1002	12,06	11,98	8,18	64,9
4	ZnMG	0,1003	12,06	11,98	8,71	26
Соотношение $V_{p-ра}$ бил. и $m_{сорб.} = 100 \text{ мл/г}$ // $C_{(бил.)} = 316,3 \text{ мкмоль/л}$						
1	МГКП	0,1005	12,01	11,96	9,98	90,8
2	CaMG	0,1002	12,01	11,96	10,76	53,4
3	FeMG	0,10035	12,01	11,96	8,41	41,3
4	ZnMG	0,10045	12,01	11,96	8,63	4,96
Соотношение $V_{p-ра}$ бил. и $m_{сорб.} = 100 \text{ мл/г}$ // $C_{(бил.)} = 267,8 \text{ мкмоль/л}$						
1	МГКП	0,1002	11,90	11,86	9,83	124,7
2	CaMG	0,1005	11,90	11,86	10,26	64,2
3	FeMG	0,1	11,90	11,86	8,61	88,9
4	ZnMG	0,10045	11,90	11,86	8,52	9,19

Видно, что рН-раствора билирубина после сорбции сильно изменяется, это объясняет, что сорбция билирубина образцами пектиновых полисахаридов происходит по химическому типу, изменение рН-раствора также свидетельствует об образовании катионов водорода в процессе сорбции, хотя изменение реакционной среды по непонятным причинам происходит хаотично. В качестве сорбентов для удаления билирубина из модельных растворов были применены как исходный микрогель на основе

пектиновых полисахаридов, так и их металлокомплексы, образованные при взаимодействии с катионами цинка (Zn^{2+}), железа (Fe^{2+}) и кальция (Ca^{2+}), что позволило оценить влияние природы металла на сорбционную активность системы.

На рисунке 3.28 приведена изотерма сорбции билирубина микрогелями и их металлокомплексами, созданными на основе пектиновых полисахаридов, где отчётливо прослеживается различие в характере связывания пигмента, отражающее особенности взаимодействия билирубина с полимерными матрицами, модифицированными различными катионами.

Из данных рисунка 3.28 видно, что с ростом концентрации билирубина в растворе увеличивается сорбционная ёмкость образцов пектиновых полисахаридов. Сорбция полисахаридами билирубина на примере ZnMG увеличивается от 25,74 мкмоль/г при концентрации 287,8 мкмоль/л до 48,46 мкмоль/г при концентрации 512,1 мкмоль/л. Данная зависимость также наблюдается для остальных образцов пектиновых полисахаридов. Также видно, что сорбция билирубина пектиновыми полисахаридами напрямую зависит от природы центрального атома металла в комплексе, это, скорее всего, зависит от способности катиона металла к образованию координации другими молекулами.

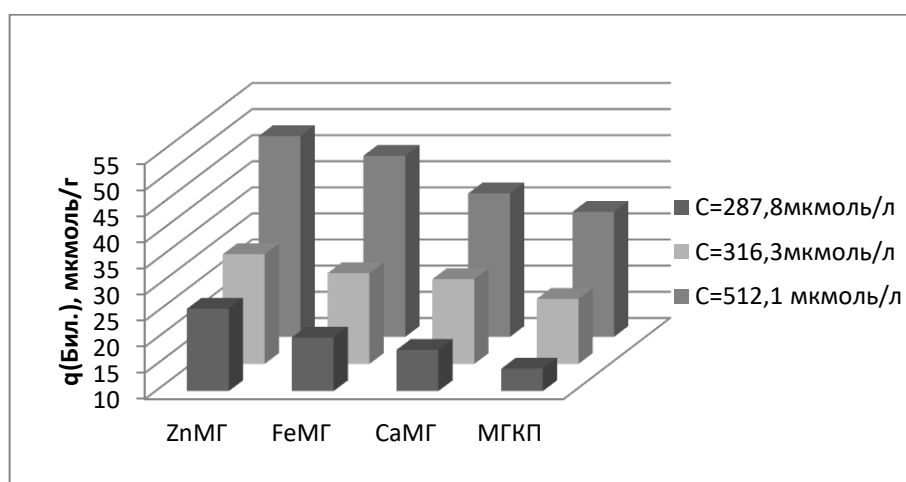


Рисунок 3.28 - Изотерма сорбции билирубина микрогелями и их комплексов на основе пектиновых полисахаридов

Сорбционная способность металлокомплексов пектиновых полисахаридов в ряду $МГ\text{ КП} \rightarrow CaМГ \rightarrow FeМГ \rightarrow ZnМГ$ увеличивается, то есть в ряду металлокомплексов пектиновых полисахаридов наблюдается последовательное увеличение сорбционной способности: от исходного микрогеля КП к кальциевому комплексу, далее к железосодержащему образцу и, наконец, к цинковому микрогелю, демонстрирующему наибольшую эффективность связывания билирубина.

Механизм взаимодействия может реализовываться через участие катионов металлов, которые образуют мостики между карбоксильными группами билирубина и функциональными центрами пектиновых полисахаридов (рис. 3.29).

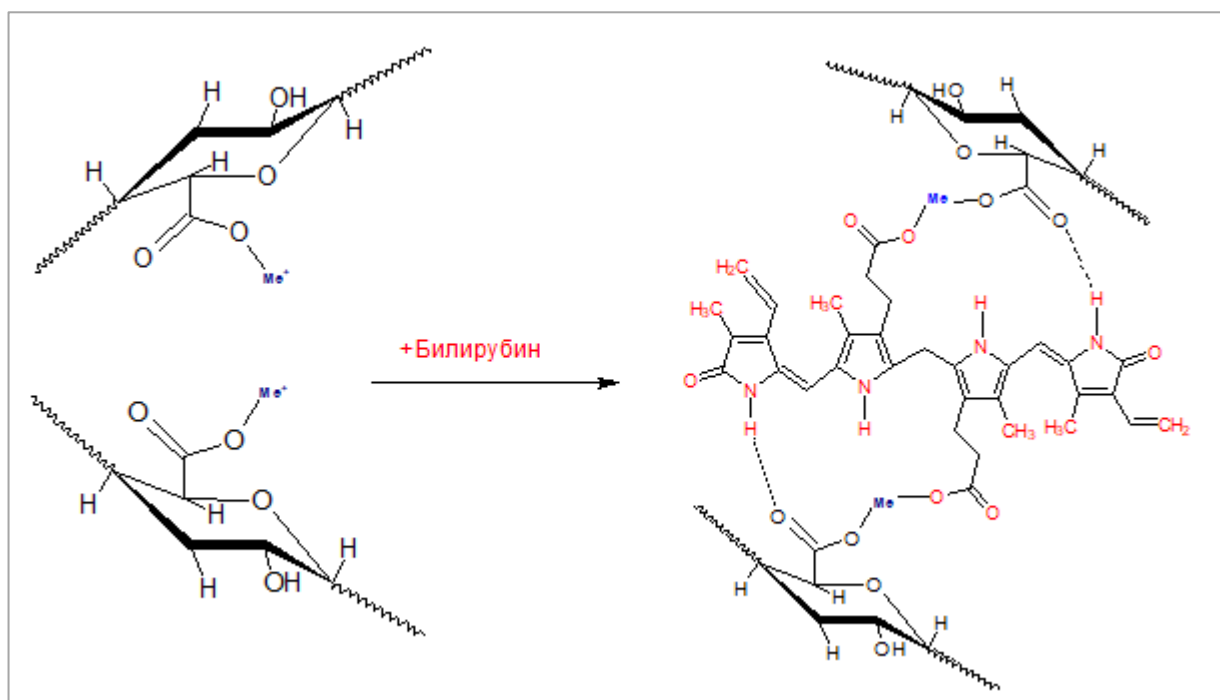


Рисунок 3.29 - Схема образования комплекса пектиновых полисахаридов и билирубина

Экспериментальные данные подтверждают данное предположение: сорбционная способность металлокомплексов существенно возрастает в зависимости от природы металла, и особенно заметно это проявляется в случае цинкового микрогеля, который связывает билирубин почти в два раза

эффективнее, чем исходный микрогель КП, что подчёркивает роль Zn^{2+} в усилении сорбционного процесса.

Следует учитывать, что сорбционные процессы между билирубином и пектиновыми полисахаридами не ограничиваются исключительно ионным взаимодействием; при снижении уровня взаимного электростатического отталкивания начинают активно проявляться дополнительные механизмы - гидрофобные эффекты и водородные связи, которые вносят значительный вклад в общую сорбционную ёмкость системы.

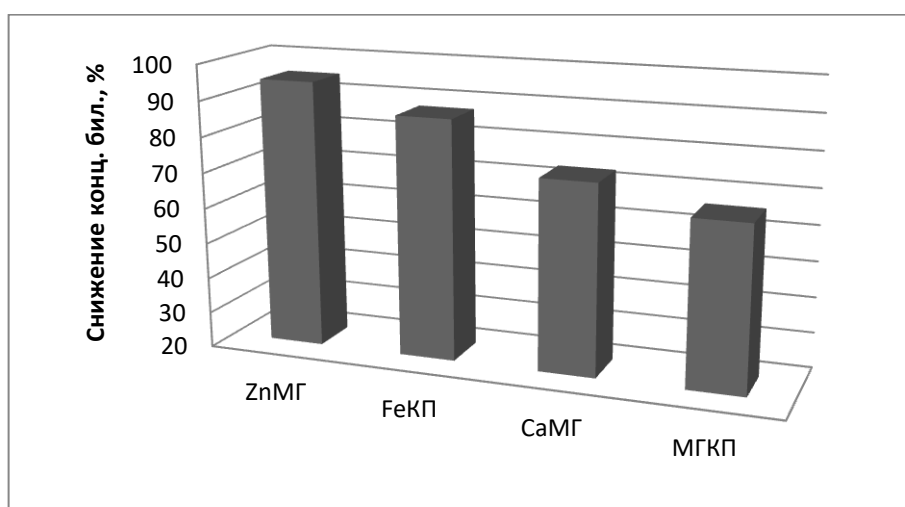


Рисунок 3.30 - Снижение концентрации билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов из раствора ($C_{(бил.)} = 512,1$ мкмоль/л)

На рисунке 3.30 представлено снижение концентрации билирубина металлокомплексами пектиновых полисахаридов из раствора. Видно, что снижение концентрации билирубина пектиновыми полисахаридами в зависимости от природы катионов металлов сильно отличается, так например, при прочих равных условиях образец ZnMG (94,92%) снижает уровни билирубина почти на 30% больше, чем исходный MG КП (66,34%), на 20 и 10% больше, чем CaMG (73,44%) и FeMG (87,33%) соответственно.

В таблице 3.9 представлены результаты проведённых экспериментов по изучению сорбции билирубина пектиновыми полисахаридами, где в качестве объекта исследования использовался образец цинкового микрогеля (ZnMG)

при различных концентрациях сорбата, что позволило выявить особенности его сорбционной активности.

Полученные данные демонстрируют, что ZnМГ во всех исследованных условиях обеспечивает практически полное снижение уровня билирубина, достигая показателя около 97%, что свидетельствует о высокой эффективности данного металлокомплекса в связывании пигмента.

Таблица 3.9 - Сорбция билирубина пектиновыми полисахаридами из раствора (образец ZnМГ) при разных концентрациях (соотношение $V_{p-ра}$ бил. и $m_{сорб.} = 100$ мл/г)

№	m(обр.), г	C(бил.) исх., мкмоль/л	C(бил.) рав., мкмоль/л	q(бил.), мкмоль/г	Снижение кон. бил., %	1/C, л/мкмоль	1/q, г/мкмоль
1	0,1002	186	5,66	17,99	96,95	0,005	0,0556
2	0,10035	203,7	6,47	19,65	96,82	0,005	0,0509
3	0,1001	265,4	11,9	25,32	95,51	0,004	0,0395
4	0,10005	343,7	12,1	33,14	96,47	0,003	0,0302
5	0,10015	463,8	14,9	44,82	96,78	0,002	0,0223
6	0,10005	497,8	28,2	46,93	94,33	0,002	0,0213
7	0,1003	512,1	28,6	48,20	94,41	0,002	0,0207
8	0,1004	541,7	33	50,66	93,90	0,0018	0,0194
9	0,10035	572,4	37,7	53,28	93,41	0,002	0,0188

При дальнейшем увеличении концентрации сорбата наблюдается лишь незначительное уменьшение сорбционной способности, и уровень снижения билирубина составляет примерно 93%, что подтверждает устойчивость сорбционного процесса и сохранение высокой эффективности даже при изменении условий среды.

Из данных таблицы 3.9 построен график зависимости сорбционной ёмкости пектиновых полисахаридов (образец ZnМГ) от исходной концентрации (рис. 3.31). В графике на рисунке 3.31 показана изотерма сорбции билирубина, построенная для образца цинкового микрогеля (ZnМГ) в зависимости от исходной концентрации сорбата, что позволяет проследить характер взаимодействия пигмента с полимерной матрицей.

Анализ полученных данных демонстрирует, что при увеличении содержания билирубина в растворе сорбционная ёмкость пектиновых

полисахаридов возрастает практически линейно, отражая прямую зависимость между количеством сорбата и степенью связывания.

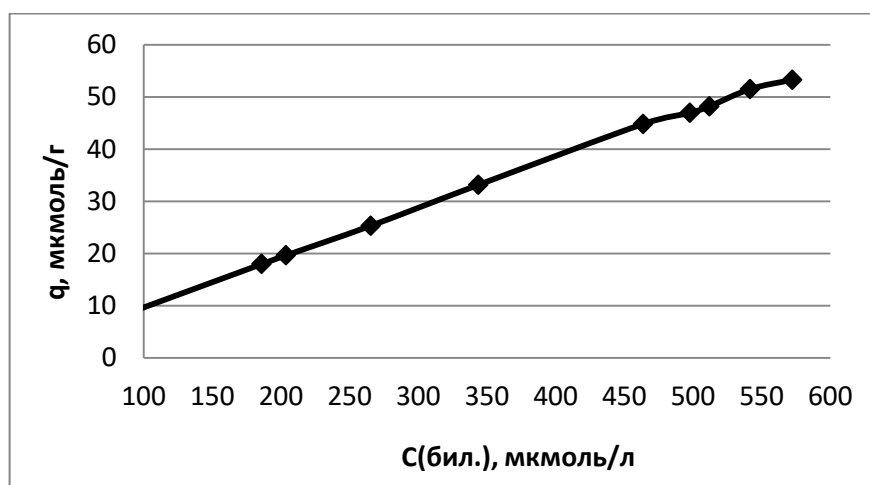


Рисунок 3.31 - Изотерма сорбции билирубина в зависимости от его исходной концентрации (образец ZnМГ)

Как показано на рисунке 3.32, данная зависимость описывается корреляционным уравнением прямой линии. Значение сорбции билирубина пектиновыми полисахаридами колеблется от $q=17,99$ мкмоль/г при концентрации $C=186$ мкмоль/л до $q=53,28$ мкмоль/г при $C=572,4$ мкмоль/л.

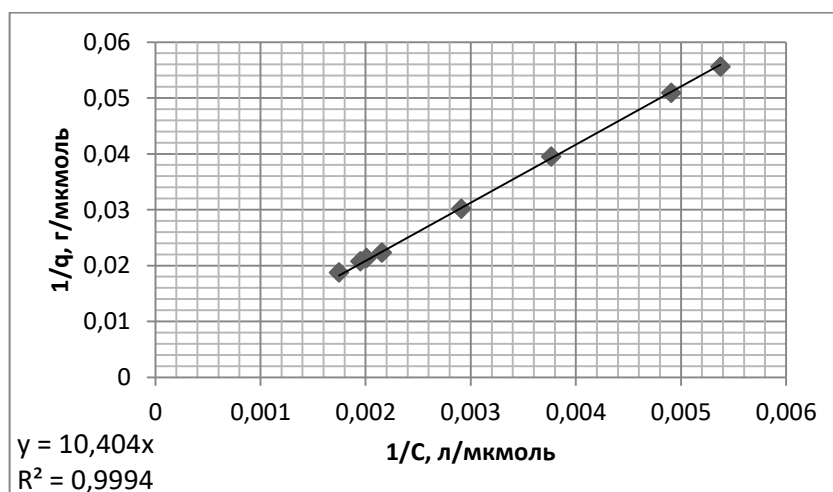


Рисунок 3.32 - Корреляция с уравнением прямой линии (образец ZnМГ).

Соответствующие экспериментальные данные хорошо коррелируются с уравнением прямой линии ($R^2=0,9994$) (рис. 3.32), с максимальным значением сорбции $q_{m(\text{бил.})}=53,28$ мкмоль/г, наблюдаемая тенденция является важной с точки зрения понимания механизма сорбционных процессов.

Процессы сорбции в условиях статического режима как правило проводили с продолжительностью до 2 часов, для достижения равновесной сорбции. В данной работе приведена сорбция билирубина пектиновыми полисахаридами, для образца ZnМГ в зависимости от продолжительности времени в интервале от 10 до 70 мин при концентрации сорбата 541,7 мкмоль/л. В графике 3.33 показана кинетика сорбции билирубина пектиновыми полисахаридами, где объектом исследования выступает образец цинкового микрогеля (ZnМГ), что позволяет проследить динамику связывания пигмента во времени.

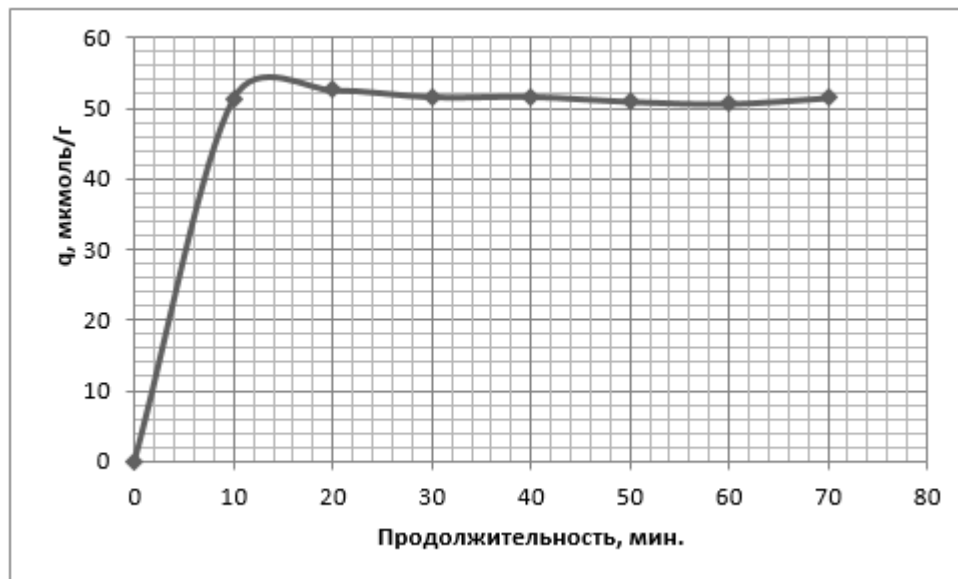


Рисунок 3.33 - Кинетика сорбции билирубина пектиновыми полисахаридами (образец ZnМГ, $C_{(\text{Бил.})} = 541,7$ мкмоль/л)

Из анализа представленных данных становится очевидным, что процесс сорбции билирубина протекает наиболее интенсивно в первые

десять минут эксперимента, когда скорость взаимодействия достигает максимальных значений и формируется устойчивый комплекс.

При этом образец ZnMG способен связывать более 50 мкмоль билирубина, что составляет значительную часть от максимально возможного количества сорбата, и подтверждает высокую эффективность данного металлокомплекса в условиях ограниченного времени реакции.

Таким образом, результаты исследования демонстрируют, что цинковый микрогель обладает не только высокой сорбционной ёмкостью, но и быстрым кинетическим откликом, что делает его перспективным материалом для практического применения в биотехнологии и медицинских системах очистки биологических жидкостей.

ВЫВОДЫ

1. Проведён анализ гидролиз-экстракции протопектина из корзинок подсолнечника в статических условиях, учитывая влияние длительности реакции гидролиза.

2. Определены значения выхода и моносахаридного состава компонентов распада протопектина – микрогеля, пектиновых веществ и олигосахаридов. Показано, что основной продукт распада протопектина корзинки подсолнечника является МГ, его выход во всех опытах превышает более 20% от массы сырья. При гидролизе-экстракции с продолжительностью 15 мин выход МГ максимален и достигает выше 27%, затем последовательно уменьшается до 24,63%.

3. Изучены сорбционные свойства пектиновых полисахаридов на основе реакции ионного обмена между водородом карбоксильной группы полимера и ионами металлов, в частности, ионами меди и уранил-ионами в статическом и динамическом режимах. Установлено, что на сорбционные свойства пектиновых полисахаридов напрямую влияет концентрация сорбата, с ростом которого увеличивается сорбционная ёмкость полимера. Сорбция ионов меди пектиновыми полисахаридами варьирует в пределах от $q = 4,54$ мэк/г при концентрации $C = 0,425$ мэк/мл до $q = 6,54$ мэк/г при $C = 0,822$ мэк/мл.

4. Выполнен комплекс исследований факторов, влияющих на сорбционные характеристики пектиновых полисахаридов корзинки подсолнечника, включая рН среды, содержание ионов металлов, условия проведения процесса, тип сорбента и природу катионов. Полученные данные демонстрируют значения сорбции по отношению к ионам меди в статическом и динамическом режимах для образцов микрогеля корзинки подсолнечника в сухом и предварительно набухшем состоянии, где показатели (q_m) составили 4,75, 5,21, 5,26 и 6,29 мэк/г. Определены параметры максимальной сорбционной ёмкости (q_m), кажущейся константы

адсорбционного равновесия (K_θ) и изменения изобарного потенциала ($\Delta G = -RT \ln(K_\theta)$) в реакции ионного обмена.

5. В условиях лабораторных и клинических экспериментов, включая исследования *in vitro* и *ex vivo*, были изучены комплексообразующие характеристики пектиновых полисахаридов корзинок подсолнечника по отношению к билирубину, учитывая влияние исходной концентрации билирубина, разновидности используемого пектина и тип катионов металлов, входящих в состав полимерной структуры. Показано, что сорбция билирубина микрогелями корзинки подсолнечника значительно превышает сорбцию этого компонента пектинами персика и яблока. При прочих равных условиях максимальная сорбционная ёмкость микрогелей больше, чем ПВ.

6. Определены роли ионов металлов в составе пектиновых полисахаридов на формирование комплексов пектиновых полисахаридов с билирубином. Установлено, что сорбционная способность металлокомплексов пектиновых полисахаридов в ряду $MГ \text{ КП} \rightarrow CaMГ \rightarrow FeMГ \rightarrow ZnMГ$ увеличивается. Снижение концентрации билирубина пектиновыми полисахаридами в зависимости от природы катионов металлов сильно отличается, так например, при прочих равных условиях образец $ZnMГ$ (94,92%) снижает уровни билирубина почти на 30% больше, чем исходный $MГ \text{ КП}$ (66,34%), на 20 и 10% больше чем $CaMГ$ (73,44%) и $FeMГ$ (87,33%), соответственно.

7. Исследование сорбционных способностей микрогеля на основе пектиновых полисахаридов, в присутствии ионов двухвалентных металлов по отношению к билирубину привело к созданию новых селективных сорбентов высокой сорбционной эффективностью к эндогенным токсинам.

Рекомендации по практическому использованию результатов

Пектиновые полисахариды и микрогель на их основе как природный полимерный сорбент, можно использовать для очистки проточных и сточных вод от тяжёлых металлов.

Предлагаемый нами сорбент на основе пектиновых гидрогелей и их комплексов с ионами различных металлов, несомненно, может служить в качестве препаратов, способствующих удалению токсических веществ из организма, в частности, билирубина.

Полученные результаты будут рекомендованы для использования в Научно-исследовательском институте гастроэнтерологии Республики Таджикистан и инфекционной больницы МЗ Республики Таджикистан.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зенин, А.Б. Полимеры и окружающая среда / А.Б. Зенин // Соросовский образовательный журнал. – 1996. - № 2. - С. 57-64.
2. Иоелович, М.Я. Модели надмолекулярной структуры и свойства целлюлозы / М.Я. Иоелович // Высокомолекулярные соединения. Серия А. - 2016. - Т. 58. - № 6. - С. 604-624.
3. Скурихина, Г.М. Изучение обменно-адсорбционных свойств монокарбоксилцеллюлозы / Г.М. Скурихина, В.И. Юрьев // Журнал прикладной химии. - 1958. - Т. 31. - № 5. - С. 931-937.
4. Ogiwara, Y. Combination of cellulosic materials and metallic ions / Y. Ogiwara, H. Kubota // J. Polym. Sci. - 1969. - Part A1. - V. 7. - № 8. - P. 2087-2095.
5. Адсорбция металлов на целлюлозных производных / S. Terada, N. Ueda, K. Kondo, K. Takemoto // Kobunshi Kagaku. - 1972. - V. 29. - № 327. - P. 500-504.
6. Грунин, Ю.Б. Исследование состояния системы целлюлоза - водный раствор электролита / Ю.Б. Грунин, В.Л. Иванова // Бумажная промышленность. - 1984. - № 11. - С. 14-15.
7. Взаимодействие 3d-элементов с лиофильной поверхностью полимерных мембран / И.Л. Еременко, Н.Н. Кулов, В.М. Новоторцев [и др.] // Теоретические основы химической технологии. - 1990. - Т. 24. - № 4. - С. 462-465.
8. Sud, D. Agricultural waste material as potential adsorbent for sequestering heavy metal ions from aqueous solutions: A review / D. Sud, G. Mahajan, M.P. Kaur // Bioresource Technology. - 2008. - V. 99. - P. 6017-6027.
9. Aydin, H. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents / H. Aydin, Y. Bulut, C. Yerlikaya // J. Environ. Management. - 2008. - V. 87. - P. 37-45.
10. Ho, Y.S. Sorption equilibrium of mercury onto ground-up tree fern / Y.S. Ho, C.C. Wang // J. Hazard. Mater. - 2008. - V. 156. - P. 398-404.
11. Sorption of Cd(II) and Pb(II) from aqueous solutions onto agave americana fibers / A.M.B. Hamissa, A. Lodi, M. Seffen [et al.] // Chem. Eng. J. - 2010. - V. 159. - P. 67-74.
12. Role of sawdust in the removal of copper (II) from industrial wasters / M. Ajmal, A.H. Khan, S. Ahmad, A. Ahmad // Water Res. - 1998. - V. 32 (10). - P. 3085-3091.
13. Исследование взаимодействий в системе «целлюлоза – водный раствор электролита» / Л.Ю. Грунин, Ю.Б. Грунин, В.И. Таланцев [и др.] // Бутлеровские сообщения. - 2012. - Т. 30. - № 5. - С. 103-107.

14. Никитин, Н.И. Химия древесины и целлюлозы / Н.И. Никитин. - М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1962. - 712 с.
15. Сорбционные свойства «пищевых волокон» во вторичных продуктах переработки растительного сырья / С.С. Ставицкая, Т.И. Миронюк, Н.Т. Картель, В.В. Стрелко // Журнал прикладной химии. - 2001. - Т. 74. - № 4. - С. 575-578.
16. Ngah, W.S.W. Removal of heavy metal ions from wastewater by chemically modified plant wastes as adsorbents: A review / W.S.W. Ngah, M.A.K.M. Hanafiah // Bioresource. Technol. - 2008. - V. 99. - P. 3935-3948.
17. Biosorption of heavy metal ions using wheat based biosorbents: A review of recent literature / U. Farooq, J.A. Kozinski, M.A. Khan, M. Athar // Bioresource Technology. – 2010. - № 101. – P. 5043-5053.
18. Demirbas, A. Heavy metal adsorption onto agro-based waste materials: A review / A. Demirbas // J. Hazard. Mater. – 2008. - V. 157. - P. 220-229.
19. Шумилова, Е.Ю. Использование сложных эфиров крахмала в качестве пищевых эмульгаторов и загустителей / Е.Ю. Шумилова, А.В. Протопопов // I Всероссийская научно-практическая конференция. – Барнаул, 2022. – С. 129-132.
20. Коптелова, Е.К. Влияние вида исходного сырья на физико-химические и реологические свойства набухающего крахмала / Е.К. Коптелова, Л.Б. Кузина, М.Ф. Никитина // Вестник ЮУрГУ. Серия Пищевые и биотехнологии. - 2020. - Т. 8. - № 3. - С. 21-29.
21. Получение и исследование крахмалов модифицированных методом экструзии / К.Г. Паскару, В.В. Литвяк, О.Н. Мусская [и др.] // Известия вузов. Пищевая технология. – 2015. -№ 2-3. - С. 6-11.
22. Ленинджер, А. Основы биохимии / А. Ленинджер / Пер. с английского. – М.: Мир, 1985. – Т. I. - С. 316.
23. Бартон, Д. Общая органическая химия / Д. Бартон, Д. Оллис. – М.: Химия, 1986. - С. 257-258.
24. Новый метод получения полимерных раневых покрытий / Н.Р. Кильдеева, Л.С. Гольбрайх, И.В. Решетов, С.Н. Наумкина // III Конгресс химиков-текстильщиков и колористов: Сборник тезисов пленарных и стендовых докладов. – 2000. – С. 67.
25. Хитозан per os: от пищевой добавки к лекарственному средству / Под ред. А.А. Риккардо Муццарелли. – Нижний Новгород: Изд-во «Вектор – ТиС», 2001. – 372 с.
26. Большаков, И.Н. Инновационные аспекты применения хитозана в медицине / И.Н. Большаков // Рыбпром. – 2010. – № 2. – С. 42-47.

27. Development and in vitro characterization of chitosan-based microspheres for nasal delivery of promethazine / A. Hafner, J. Filipovi-Gri, D. Voinovich, I. Jalsenjak. // Drug Develop. Industr. Pharm. – 2007. – V. 33. – P. 427-436.
28. Усов, А.И. Альгиновые кислоты и альгинаты: методы анализа, определения состава и установления строения / А.И. Усов // Успехи химии. – 1999. – № 68 (11). – С. 1051-1061.
29. Davidson, A. The Oxford Companion to Food / A. Davidson, T. Jaine. - Oxford University Press, 2014. - С. 222. - ISBN 978-0-19-104072-6.
30. Оберюхтина, И.А. Физико-химическая характеристика структурообразования и фазовых состояний в водных растворах полисахаридов клеточной стенки бурых водорослей: автореф. дис. ... канд. хим. наук: 05.21.03 / Оберюхтина Ирина Александровна. – М., 2003. – 20 с.
31. Оводов, С.Ю. Современные представления о пектиновых веществах: Обзорная статья // Биоорганическая химия. - 2009. - Т. 35. - № 3. - С. 293-310.
32. Предварительная структурная характеристика полисахаридов, экстрагируемых из каллусной ткани стебля борщевика сосновского (*Heracleum sosnowskyi manden*) водным раствором оксалата аммония / Е.Н. Гордина, С.П. Кузнецов, В.В. Головченко, А.А. Злобин // Биоорганическая химия. - 2019. – Т. 45. - № 6. - С. 633-639.
33. Химия углеводов / Н.К. Кочетков, А.Ф. Бочков, Б.А. Дмитриев [и др.]. – М.: Химия, 1967. - С. 528.
34. Свойства пектиновых веществ / Л.В. Донченко [и др.]. - Киев: Знание, 1992. - С. 33.
35. Влияние предварительной обработки корзинок подсолнечника на выход фракций протопектина / Р.М. Горшкова, С. Халикова, З. К. Мухиддинов, Д.Х. Халиков // Доклады АН Республики Таджикистан. – 2008. – Т. 51. - № 1. - С. 45-48.
36. Олейникова, Р.Е. Исследование физико-химических и структурно-механических свойств пектина, полученного из грейпфрута сорта «Дункан» / Р.Е. Олейникова, М.Э. Устинова, Д.С. Жуков // Материалы пула научно-практических конференций. - Керчь-2022. - С. 159-163.
37. Пектин: его свойства и производные / И.С. Гулый [и др.] // Обзорная информация. Сер. 14. – М.: АгроНИИТЭИПП. – 1992. – Вып. 6. – С. 1-56.
38. Василенко, З.В. Плодоовощное пюре в производстве продуктов / З.В. Василенко, В.С. Баранов. – М.: Агропромиздат, 1987. - 123 с.

39. Сапожникова, Е.В. Пектиновые вещества плодов / Е.В. Сапожникова. – М.: Наука, 1965. – 182 с.
40. Шош, М. Факторы, влияющие на процесс гидролиза, выход и качество пектина / М. Шош, В.Г. Моисеева, А.А. Таран // Известия вузов. Пищевая технология. – 1982. – № 4. – С. 122-124.
41. Сравнительная характеристика пектина из различного растительного сырья / Х.Т. Саломов [и др.] // Хранение и переработка сельхозсырья. – 2000. – № 12. – С. 70-71.
42. Пат. № 2140927 Российская Федерация, МПК 6 С 08 В 37/06, А 23 L 1/0524 Способ получения пектина из корзинок подсолнечника / И.В. Соболев, Л.В. Донченко, Л.Я. Родионова. – №96121115/13. – 10.11.1999 г.
43. Ильина, И.А. Исследование изменений физико-химических показателей пектина / И.А. Ильина, З.Г. Земскова, Т.В. Уврачева // Вестник РАСХН. – 2000. – № 3. – С. 81-82.
44. Пат. 5567462 США, МПК 6 А 23 L 1/6, 1/0524, 1/308, 1/025 Ehrlich Robert M. Pecto-cellulasic product from whole citrus peel and other materials. – Sanofi Bio-Ind. – 20.10.1996 г.
45. Нелина, В.В. Экотехнология пектина и пектинопродуктов из вторичных сырьевых ресурсов / В.В. Нелина, Л.В. Донченко, Н.С. Карпович // Хранение и переработка сельхозсырья. – 1994. – № 3. – С. 15-16.
46. Бакирь, В.Д. Извлечение пектина из яблочных выжимок / В.Д. Бакирь, А.А. Поеджаева, Л.Д. Корнеева // Пищевая промышленность. – 1994. – № 11 – С. 9-10.
47. Васюшкин, С.В. Влияние гидролизующего агента на кинетику извлечения пектиновых веществ из яблочных и цитрусовых выжимок / С.В. Васюшкин, Е.М. Сальникова, Е.И. Рябинина / Молодёжный инновационный вестник. – Воронеж. – 2015. – Т. 4. - № 1. – С. 392-394.
48. Голубев, В.Н. Роторно-кавитационный аппарат для обработки пектинсодержащего сырья / В.Н. Голубев, С.Н. Губанов, О.Г. Микеладзе // Пищевая промышленность. – 1990. – № 9. – С. 30-32.
49. Холдоров, Б.Б. Изучение сельскохозяйственных отходов в качестве пектинсодержащего сырья / Б.Б. Холдоров, К.О. Додаев // Сборник «Лучшая научно-исследовательская работа 2018». – Пенза: Изд-во «Наука и Просвещение», 2018. 0 С. 57-60.
50. Голубев, В.Н. Пищевые и биологически активные добавки / В.Н. Голубев, Л.В. Чичева–Филатова, Т.В. Шленская. – М.: Издательский центр «Академия», 2003. – 208 с.
51. Ильина, И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов / И.А. Ильина. - Краснодар, 2001. – 312с.

52. Нано- и субмикрометровые частицы пектината кальция в качестве носителей регуляторов роста растений / А.Н. Красковский, В.И. Куликовская, К.С. Гилевская [и др.] // Журнал прикладной химии. - 2020. - Т. 93. - Вып. 4. - С. 498-505.
53. Елькина, Е.А. Влияние растительных полисахаридов на скорость прорастания семян *Lycopersicon esculentum* и *Cucumis sativus* L. / Е.А. Елькина, А.А. Шубаков, Ю.С. Оводов // Химия растительного сырья. - 2002. - № 2. - С. 105-109.
54. Елькина, Е.А. Влияние пектинов на рост злаковых культур / Е.А. Елькина, А.А. Шубаков, Ю.С. Оводов // Химия растительного сырья. - 2005. - № 4. - С. 53-56.
55. Молчан, О.В. Влияние пектиновых нано- и субмикронных частиц на физиолого-биохимические показатели суспензионных культур *Vinca* sp. in vitro / О.В. Молчан, П.А. Драгун, В.М. Юрин // Тр. БГУ. - 2016. - Т. 11. - № 1. - С. 267-272.
56. Получение новых металлокомплексов пектината натрия с ионами кобальта и никеля и их антимикробная активность / С.Т. Минзанова, Д.М. Архипова, А.В. Хабибуллина [и др.] // Доклады академии наук (РАН). - 2019. - Т. 487. - № 5. - С. 511-514.
57. Минзанова С.Т. Синтез, свойства и противоанемическая активность новых металлокомплексов пектината натрия с железом и кальцием / С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, Л.Г. Миронова [и др.] // Известия академии наук (РАН). Серия химическая. - 2019. - № 1. - С. 48-54.
58. Новые металлокомплексы цитрусового пектина с ионами магния: синтез, свойства, иммуномодулирующая активность / С.Т. Минзанова, В.Ф. Миронов, А.В. Хабибуллина [и др.] // Известия академии наук (РАН). Серия химическая. - 2021. - № 3. - С. 433-443.
59. Кайшева, Н.Ш. Изучение устойчивости пектинатов металлов методом диализа / Н.Ш. Кайшева, А.Ш. Кайшев, Н.Ш. Асланова // Фармакология. - 2015. - № 1. - С. 43-47.
60. Кайшева, Н.Ш. Идентификация и количественные определения внутрикоординационной воды в нерастворимых пектинатах Cu^{2+} и Pb^{2+} / Н.Ш. Кайшева, А.Ш. Кайшев // Химико-фармацевтический журнал. - 2021. - Т. 55. - № 6. - С. 59-64.
61. Кайшева, Н.Ш. Обоснование медицинского применения полиуронатов биогенных металлов в качестве катионообменных смол / Н.Ш. Кайшева, А.Ш. Кайшев // Микроэлементы в медицине. - 2017. - Т. 18. - № 3. - С. 42-48.

62. Синтез и первичная оценка биологических свойств молекулярного комплекса пектина с Диклофенаком / С.Т. Минзанова, Е.В. Чекунов, О.А. Ленина [и др.] // Вестник технологического университета. - 2020. - Т. 23. - № 11. - С. 28-33.
63. Маюрникова, Л. А. Пищевые и биологически активные добавки: Учебное пособие / Л.А. Маюрникова, М.С. Куракин. – Кемерово, Кемеровский технологический институт пищевой промышленности, 2006. - 124 с.
64. Ильина, И.А. Научные основы технологии модифицированных пектинов / И.А. Ильина. - Краснодар, 2001. – 312 с.
65. Беляков, Н.А. Альтернативная медицина: немедикоментозные методы лечения / Н.А. Беляков. – Архенгельск: Сев.-зап. изд-во, 1994. – 462 с.
66. Беляков, Н.А. Эндогенные энтотоксикации и лимфатическая система / Н.А. Беляков // Эфферентная терапия. – 1998. – Т. 4. - № 2. – С. 32-39.
67. Toshiaki, I. Nemoadsorption in critical care / I. Toshiaki // Ther. Apher. – 2002. – V. 6. - № 3. – P. 189-192.
68. Сорбенты для экстракорпорального удаления токсических веществ и молекул с нежелательной биологической активностью (обзор) / А.С. Морозов, И.В. Бессонов, А.В. Нуждина, В.М. Писарев // Общая реаниматология. – 2016. – V. 12. - № 6. – С. 83.
69. Рачковская, Л.Н. Углеродминеральные сорбенты для медицины / Л.Н. Рачковская. - Новосибирск, 1996. - С. 234.
70. Картель, Н.Т. // Эфферентная терапия. - 1995. - Т. 1. - № 4. - С. 11-18.
71. Лопаткин, Н.А. Эфферентные методы в медицине / Н.А. Лопаткин, Ю.М. Лопухин. - М., 1989. - С. 103-110.
72. Николаев, В.Г. Метод гемокарбоперфузии в эксперименте и клинике / В.Г. Николаев. - Киев, 1984. - 360 с.
73. Энтеросорбция / Под ред. Н.А. Белякова. - Л., 1991. - 336 с.
74. Коваленко, Г.А. Адсорбция антисептиков (фурацилина, хлоргексидина) и витамина Е на углеродсодержащих энтеросорбентах / Г.А. Коваленко, Е.В. Кузнецова // Химико-фармацевтический журнал. - 2000. - Т. 34. - № 6. - С. 45-49.
75. Пак, Т.С. Энтеросорбент на основе фиброина натурального шелка и его механохимическая модификация дезоксибеганин гидрохлоридом / Т.С. Пак, Д.Б. Тахтаганова, Э.Л. Кристаллович // Химико-фармацевтический журнал. - 2007. - Т. 41. - № 1. - С. 21.

76. Пьянова, Л.Г. Углеродные сорбенты в медицине и протеомике / Л.Г. Пьянова // Химия в интересах устойчивого развития. - 2011. - Т. 20. - № 1. - С. 113-122.
77. Николаев, В.Г. Энтеросорбция: состояние вопроса и перспективы на будущее/ В.Г. Николаев // Вестник проблем биологии и медицины. - 2007. - № 4. - С. 7-17.
78. Albumine, bilirubine and activated carbon: new edges of an old triangle / V.V. Sarnatskaya, W.E. Lindup, P. Walther [et al.] // Art. Cells., Blood Substit. and Immobiliz. Biotechnolog. - 2002. - № 2. - P. 113-127.
79. Сорбенты на основе белкового комплекса казеина. I. Структурные характеристики сорбентов / О.В. Воробьева, С.М. Кунижев, О.В. Анисенко, А.А. Филь // Вестник Ставропольского ГУ. - 2003. - Вып. 34. - С. 111-115.
80. History of sorbents in uremia / J.F. Winchester, C. Ronco, J.A. Brady [et al.] / Contrib. Nephrol. – 2001. – V. 133. – P. 131-139.
81. Ash, S.R. Extracorporeal blood detoxification by sorbents in treatment of hepatic encephalopathy / S.R. Ash // Adv. Ren. Replace Ther. – 2002. – V. 9. - № 1. – P. 3-18.
82. Winchester, J.F. Sorbents in the treatment of renal failure / J.F. Winchester, J.A. Salsberg // Minerva Urol. Nefrol. – 2004. – V. 56. - № 3. – P. 215-221.
83. Extracorporeal endotoxin removal by polymyxin B immobilized fiber cartridge: designing and antiendotoxin efficacy in the clinical application / H. Shoji, T. Tani, K. Hanasawa, M. Kodama // Ther. Apher. – 1998. – V. 2. - № 1. – P. 3-12.
84. Ronco, C. Endotoxin removal: History of a mission / C. Ronco // Blood Purif. – 2014. – V. 37. – Suppl. 1. – P. 5-8.
85. Cipoletti, J.J. Resin technology in medicine / Sorbents and their clinical applications // J.J. Cipoletti, R. Kunin, F. Meyer. - N.Y.: Academic Press, 1980. – P. 221-248.
86. Current status of dialysate regeneration for the treatment of chronic uremia / Artificial kidney, artificial liver, and artificial cells / A. Gordon, A.J. Lewin, M.H. Maxwell, M.Roberts / T.M.S. Chang (ed.). N.Y.: Plenum Press, 1978. – P. 23-32.
87. Шабалов, Н.П. Неонатология / Н.П. Шабалов. - М.: МЕДпресс-информ, 2006. – С. 111-66.
88. Тактика ведения новорождённых детей с непрямой гипербилирубинемией / Н.Н. Володин, А.В. Дегтярева, Ю.Г. Мухина, Д.Н. Дегтярев // ДокторРу. – 2009. - № 1. – С. 35-44.

89. ЯЦЫК, Г.В. Желтухи новорождённых / Г.В. ЯЦЫК, И.А. Беляева, Н.Д. Одинаева. - М.: Адамант, 2008.
90. The pharmacological features of bilirubin: the question of the century / F. Zahir, G. Rabbani, R.H. Khan [et al.] // *Cell Mol. Biol. Lett.* – 2015. – V. 20. - № 3. – P. 418-447.
91. Bilirubin_induced ER stress contributes to the inflammatory response and apoptosis in neuronal cells / M. Qaisiya, C. Brischetto, J. Jašprová [et al.] // *Arch. Toxicol.* – 2016. [Epub ahead of print].
92. Ahlfors, C. Plasma bilirubin binding and bilirubin neurotoxicity / C. Ahlfors // *Dev. Med. Child Neurol.* – 2016. [Epub ahead of print].
93. A hypothesis for using pathway genetic load analysis for understanding complex outcomes in bilirubin encephalopathy / S. M. Riordan, D.C. Bittel, J.B. Le Pichon [et al.] // *Front Neurosci.* – 2016. - № 10. – P. 376.
94. Watchko, J.F. Bilirubin_induced neurotoxicity in the preterm neonate / J.F. Watchko // *Clin. Perinatol.* – 2016. – V. 43. - № 2. – P. 297-311.
95. Bhutani, V.K. Hyperbilirubinemia in preterm neonates / V.K. Bhutani, R.J. Wong, D.K. Stevenson // *Clin. Perinatol.* – 2016. – V. 43. - № 2. – P. 215-232.
96. Unbound bilirubin and auditory neuropathy spectrum disorder in late preterm and term infants with severe jaundice / S.B. Amin, H. Wang, N. Laroia, M. Orlando // *J. Pediatr.* – 2016. - № 173. – P. 84-89.
97. Wusthoff, C.J. Impact of bilirubin_induced neurologic dysfunction on neurodevelopmental outcomes / C.J. Wusthoff, I.M. Loe // *Semin. Fetal. Neonatal. Med.* – 2015. – V. 20. - № 1. – P. 52-57.
98. Olusanya, B.O. Societal impact of bilirubin_induced hearing impairment in resource_limited nations / B.O. Olusanya // *Semin. Fetal. Neonatal. Med.* – 2015. – V. 20. - № 1. – P. 58-63.
99. A novel perspective on the biology of bilirubin in health and disease / S. Gazzin, L. Vitek, J. Watchko [et al.] // *Trends Mol. Med.* – 2016. – V. 22. - № 9. – P. 758-768.
100. Tan, H.K. Molecular Adsorbent Recirculating System (MARS) / H.K. Tan // *Ann. Acad. Med. Singapore.* – 2004. – V. 33. - № 3. – P. 329-335.
101. Botella, J. Adsorption in hemodialysis / J. Botella, P.M. Ghezzi, C. Sanz-Moreno // *Kidney Int.* – 2000. - № 58. - P. 60-65.
102. A New Method to Increase the Adsorption of Protein-Bound Toxins in Artificial Liver Support Systems / W. Ding, L. Zou, S. Sun [et al.] // *Artificial Organs.* – 2014. - № 38 (11). - P. 954-962.

103. Treatment of hyperbilirubinemia with blood purification in China / Z.J. Duan, L.L. Li, J. Ju [et al.] // *World J. Gastroenterol.* – 2006. - V. 12 (46). - P. 7467-7471.
104. Hepatitis associated aplastic anemia: A review / B. Rauff, M. Idrees, S.A. Shah [et al.] // *Virol. J.* – 2011. - Vol. 8. - P. 87-91.
105. Removal of cytokines and activated complement components in an experimental model of continuous plasma filtration coupled with sorbent adsorption / C. Tetta, J.M. Cavillon, M. Schulze [et al.] // *Nephrol Dial Transplant.* – 1998. - Vol. 13. - № 6. – P. 1458-1464.
106. Single pass albumin dialysis (SPAD) in fulminant Wilsonian liver failure: A case report / K.L. Collins, E.A. Roberts, K. Adeli [et al.] // *Pediatr. Nephrol.* – 2008. – V. 23. - № 6. – P. 1013-1016.
107. Mitzner, S. Albumin regeneration in liver support_comparison of different methods / S. Mitzner, S. Klammt, J. Stange, R. Schmidt // *Ther. Apher. Dial.* – 2006. – V. 10. - № 2. – P. 108-117.
108. Takenaka, Y. Bilirubin adsorbent column for plasma perfusion / Y. Takenaka // *Ther. Apher.* – 1998. – V. 2. - № 2. – P. 129-133.
109. Nakaji, S. Hayashi N. Bilirubin adsorption column Medisorba BL_300 / S. Nakaji, N. Hayashi // *Ther. Apher. Dial.* – 2003. – V. 7. - № 1. – P. 98-103.
110. Тимин, А.С. Сорбенты билирубина на основе мезопористого кремнезёма модифицированными аминокислотами и альбуминами / А.С. Тимин, Е.В. Румянцев // *Химия и химическая технология.* – 2014. - Т. 57. - № 7. - С. 87-91.
111. Махкамов, Х.К. Распад протопектина корзинки подсолнечника в потоке гидролизующего раствора: дис. ... канд. хим. наук / Х.К. Махкамов. – Душанбе, 2015. – 91 с.
112. Модификация тетраметрического анализа пектиновых веществ / С.П. Афанасьев, Э.П. Попова, Т.Н. Кацева [и др.] // *Химия природных соединений.* – 1984. – № 4. – С. 428-431.
113. Халиков, Д.Х. Влияние молекулярной массы на желирующие свойства пектина / Д.Х. Халиков, А.Ш. Штанчаев, З.М. Мухиддинов // Республиканская научно-практическая конференция «Аналитическое ультрацентрифугирование в химии и биологии». - Душанбе: Дониш, 1987. - С. 140-145.
114. Логинов, Н.Я. Аналитическая химия / Н.Я. Логинов, А.Г. Воскресенский, И.С. Солодкин. – М.: Просвещение, 1975. – 380 с.

115. Пилипенко, А.В. Аналитическая химия: Учебное пособие для хим. и хим.-технол. спец. вузов: в 2-х томах / А.В. Пилипенко, И.Т. Пятницкий. - М.: Химия, 1990. - 480 с.
116. Khon, R. Binding of divalent cations to oligomeric fragments of pectin / R. Khon // Carbohydrate Research. - 1987. - № 160. - P. 343-353.
117. Солдатов, В.С. Простые ионообменные равновесия / В.С. Солдатов. - Минск, 1972. – С. 5-40.
118. Кузнецова, Н.П. Анализ кооперативности связывания белков с карбоксильным макросетчатым полиэлектролитом / Н.П. Кузнецова, Р.Н. Мишаева, Т.В. Самсонов // Высокомолекулярные соединения. - 1987. – Т. 29-Б. - № 1. - С. 10-14.
119. Минзанова С.Т., Дойникова А.И., Ахмадуллина Ф.Ю., Милюков В.А. Пектиновые металлокомплексы с ионами железа – Меж. биогеохим. Сим., Тирасполь, 2020, с. 198-204.

ПРИЛОЖЕНИЕ

РЕСПУБЛИКА ТАДЖИКИСТАН ПАТЕНТНОЕ ВЕДОМСТВО

УДОСТОВЕРЕНИЕ

Гражданин **Мухиддинов Д.С.**

Является автором изобретения **Способ извлечения урана из шахтных вод**

На изобретение выдан малый патент №TJ **1223**

Патентообладатель **Агенство по ядерной и радиационной безопасности
Национальная академия наук Таджикистана**

Страна **Республика Таджикистан**

Соавторы **Мирсаидзода И., Халиков Дж.Х., Баротов Б.Б., Хамидов Ф.А.,
Бобоёров М.Д., Бобоев К.О.**

Приоритет изобретения **21.10.2020**

Дата подачи заявления **21.10.2020**

Заявление № **2001476**

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Республики Таджикистан **20 декабря 2021**

Малый действителен с **21 октября 2020 г. по 21 октября 2030 г.**
Патент

Настоящее удостоверение предъявляется при реализации прав и льгот,
установленных действующим законодательством





ГОСУДАРСТВЕННОЕ ПАТЕНТНОЕ
ВЕДОМСТВО

(12) **Описание изобретения**
К МАЛОМУ ПАТЕНТУ

1

(21) 2001476

(22) 21.10.2020

(46) Бюл. 178, 2022

(71)(73) Агентство по ядерной и радиационной безопасности Национальная академия наук Таджикистана (ТJ)

(72) Мирсаидзода И. (ТJ); Халиков Дж.Х. (ТJ);

Мухиддинов Д.С. (ТJ); Баротов Б.Б. (ТJ);

Хамидов Ф.А. (ТJ); Бобоёров М.Д. (ТJ);

Бобоев К.О. (ТJ)

(54) **СПОСОБ ИЗВЛЕЧЕНИЯ УРАНА ИЗ ШАХТНЫХ ВОД**

(56) 1. Юнусов М.М., Бакулина Г.И., Беляев А.И., Низматова Д.Т. Информационная записка: Извлечение урана из природных урансодержащих вод озера Сасык-Куль – г. Чкаловска, Фонды ГП «Востокредмет». 2001.

2. Юнусов М.М., Разыков З.А., Бакулина Г.И., Беляев А.И. Извлечение урана из вод сложного солевого состава озера Сасык-Куль // 2 Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы урановой промышленности»: Сб. докл., Алматы, Казахстан, 2002, с. 91-94.

3. Мирсаидов И.У., Назаров Х.М., Рахматов Н.Н., Саломов Ф.Дж., Назаров Ш.Б. Физико-химическое состояние урана в шахтных урансодержащих водах и в супесчаных почвах // Доклады АН РТ, 2013, т.56, №9, с.725-729.

4. Бобоёров М.Д., Баротов Б.Б., Мирсаидов У., Хамидов Ф.А., Давлатназарова М.Д., Муминов С.В., Исобоев М.Д. Способ извлечения урана из шахтных вод / Малый патент на изобретение №1044 ТJ, 2019.

2

(57) Изобретение относится к химической технологии, а именно к способу выделения урана из шахтных вод.

Целью изобретения является разработка способа извлечения урана из шахтных вод альтернативным природным сорбентом, создание безотходного производства, улучшение экологической обстановки окружающей природной среды и расширение сырьевой базы уранового производства.

Сущность изобретения заключается в том, что к определенной массе сорбента микрогеля с размерами частиц до 0,4 мм заливают воду с целью его набухания. Набухший сорбент помещают в сорбционную колонку. Далее через сорбционную колонку пропускают определённый объем ($V=0,2$ мл/мин) урансодержащего раствора с определенной концентрацией. Отбирают пробы из вытекающего раствора по 5 мл и определяют содержание урана. После протекания процесса сорбции, который контролируется содержанием урана в жидкости, насыщенный ураном сорбент обжигается до полного выгорания при температуре 250-350°C в печи. Урансодержащую золу выщелачивают серной кислотой с добавлением окислителей (азотной кислоты и трехвалентного железа). После выщелачивания массу фильтруют, получая фильтрат сульфата уранила. Далее уран из раствора осаждают аммиачной водой, получают закись-окись урана, которую сушат при температуре 100-150°C в вакууме.