

УДК 547.261:544.723

## **Study Of (1-Pentyl-1H-Indol-3-Il) (4-Ethylnaphtalene-1-Il)Methanone Adsorption on People Hair**

**Yana Yu. Mordakova\*,  
Tatiana F. Sheshko and Yuriy M. Serov**  
*Russian People Friendship University  
6b Mikluho-Maklaya Str., Moscow, 117198, Russia*

Received 12.05.2014, received in revised form 19.07.2014, accepted 04.08.2014

---

*Adsorption of (1-pentyl-1H-indol-3-il)(4-ethylnaphtalene-1-il)methanone on blended black and white hair samples was studied. Absolute adsorption amount was calculated for both hair types. Also adsorption isotherms were constructed and analyzed using different adsorption models. It was estimated that adsorption of (1-pentyl-1H-indol-3-il)(4-ethylnaphtalene-1-il)methanone is best described by Freindlich model which characterizes hair surface heterogeneity. Total amount of electron acceptor centers of hair surface was estimated using pyridine adsorption. Depending absolute adsorption of (1-pentyl-1H-indol-3-il)(4-ethylnaphtalene-1-il)methanone on surface acidity was found. It was suggested that analyte's adsorption on hair depends on melanin amount. This idea explains that absolute adsorption on black hair is higher than on white.*

*Keywords: adsorption, hair, (1-pentyl-1H-indol-3-il)(4-ethylnaphtalene-1-il)methanone, GC-MS.*

---

## **Изучение адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил) (4-этилнафталин-1-ил)метанона на волосах человека**

**Я.Ю. Мордакова, Т.Ф. Шешко, Ю.М. Серов**  
*Российский университет дружбы народов  
Россия, 117198, ул. Миклухо-Маклая, 6«б»*

---

*Изучена адсорбция (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на измельченных темных и светлых волосах. Определена максимальная предельная адсорбция для обоих*

типов волос. Построены изотермы адсорбции и проанализированы с использованием модельных уравнений. Установлено, что наиболее точно адсорбция (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона описывается моделью Фрейндлиха, которая характеризует гетерогенность поверхности волос. Определено общее число электроноакцепторных центров поверхности волос по адсорбции пиридина. Установлена зависимость предельной адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона от кислотности поверхности. Высказано предположение о зависимости адсорбции анализируемого вещества на волосах от количества пигмента меланина, что объясняет превосходство предельной адсорбции на темных волосах по сравнению со светлыми.

*Ключевые слова:* адсорбция, волосы, (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанон, GC-MS.

---

### Введение

Волосы – перспективный объект исследования в таких областях, как судебная медицина, клиническая фармакология, клиническая токсикология и химия окружающей среды. В настоящее время в волосах определяют большое количество веществ, например, наркотические средства, психотропные вещества, лекарственные препараты, пестициды, а также тяжелые металлы. Однако вопрос о путях проникновения веществ в структуру этого биообъекта все еще находится в стадии изучения. Существует три основных гипотезы проникновения веществ в волосы:

- активная или пассивная диффузия веществ в волос из кровотока, питающего сосочки дермы, на стадии анагена;
- диффузия веществ из пота и сальных желез или на этапе выхода волоса на поверхность кожи;
- адсорбция веществ из окружающей среды (пыль, пары и т.д.) [1].

С химической точки зрения волосы представляют собой сложную комплексную структуру, состоящую главным образом из белков, липидов и меланинов. Основными веществами, отвечающими за соединения экзогенных веществ с волосами, являются меланины. За рубежом проводятся исследования, посвященные изучению адсорбции веществ различной природы на подложку из меланинового полимера [2]. Литературных данных по проведению адсорбционных экспериментов веществ на волосах в мире нет, что делает проведенные нами исследования уникальными.

Для исследований нами был выбран (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанон. Данное соединение представляет практический интерес в области химико-токсикологического анализа, входит в состав курительных смесей типа «Spice», ввиду чего оно способно как адсорбироваться на поверхности волос из дыма, так и проникать в структуру волоса из кровотока в результате курения смесей.

Целью нашей работы стало исследование адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона непосредственно на волосах.

### Материалы и методы

В ходе проведения эксперимента в качестве адсорбентов использовали русые и темные волосы, отмытые от посторонних примесей и измельченные в порошок с помощью шаровой

мельницы Fritsch Pulverisette 23. Для проведения адсорбции брали навески измельченных волос массой (150,0±5,0) мг и помещали в чистые полимерные пробирки. К навескам волос добавляли по 5 мл метанольных растворов (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона в различных концентрациях. Растворы аналита были приготовлены из стандартного образца фирмы «Саuman Chemical» (кат. № 10644) с чистотой  $\geq 98\%$ . Для проверки адсорбции на стенке пробирок проводили холостой опыт на чистой полимерной пробирке, не содержащей волос. Отбор проб для анализа осуществляли с интервалами 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20; 30; 60; 90; 120 и 360 мин. Объем отбираемых проб составлял 50 мкл. К отобраным пробам добавляли по 50 мкл внутреннего стандарта дифениламина (далее ДФА) в концентрации 10 мкг/мл.

Анализ проб проводили на газовом хроматографе модели 7890С, оснащенном капиллярной колонкой DB-5MS длиной 25 м, внутренним диаметром 0,2 мм, толщиной неподвижной жидкой фазы 0,11 мкм, с масс-селективным детектором модели 5975А фирмы «Agilent Technologies» (США). Описание используемого инструментального метода анализа представлено в табл. 1.

Фото объектов получены с помощью стереомикроскопа Dynascope Lynx фирмы «Vision Engeneering» (Великобритания) и фотоаппарата Nikon D 5000.

Тестирование электроноакцепторных (кислотных) центров поверхности волос проводили по адсорбции пиридина из растворов в метаноле с начальной концентрацией  $C_0=0,013$  моль/л при комнатной температуре хроматографическим методом. Пиридин регистрировали по соот-

Таблица 1. Параметры и условия ГХ-МС метода

Начальная температура термостата колонки	60 °С;
- Скорость подъема температуры термостата колонки до промежуточной температуры	50 °С/мин до 100 °С;
- Плато промежуточной температуры термостата	0,5 мин;
- Скорость подъема температуры термостата колонки после промежуточной температуры	15 °С/мин до 180 °С
- Плато промежуточной температуры термостата	4 мин
- Скорость подъема температуры термостата колонки после промежуточной температуры	10 °С/мин до 260 °С
- Плато промежуточной температуры термостата	0,5 мин
- Скорость подъема температуры термостата колонки после промежуточной температуры	25 °С/мин
- Конечная температура термостата колонки	320 °С
- Плато конечной температуры термостата колонки	6 мин
- Объемная скорость гелия через колонку	1,1 см <sup>3</sup> /мин
Метод ввода пробы	Автоматический
Объем вводимой пробы	1 мм <sup>3</sup>
Температура испарителя	270 °С
Режим работы испарителя	С делением потока 10:1
Температура интерфейса	270 °С
- Время задержки на выход растворителя	4 мин
- Детектирование	В режиме полного ионного сканирования
- Диапазон сканируемых масс	43-600 а.е.м.

ветствию времени удерживания чистого пиридина и характерного для него масс-спектра на хромато-масс-спектрометре фирмы «Agilent Technologies».

Навеску волос (0,08 г) заливали раствором пиридина в метаноле, выдерживали 24 ч до установления адсорбционного равновесия и затем хроматографически определяли количество адсорбированного пиридина.

Количество кислотных центров поверхности волос (величину гиббсовской адсорбции) определяли по формуле

$$A = \frac{(C_0 - C_x) * V}{m},$$

где A – количество кислотных центров поверхности катализатора, моль/г;  $C_0$  – начальная концентрация пиридина, моль/л;  $C_x$  – концентрация пиридина после контакта с поверхностью катализатора, моль/л; V – объем раствора пиридина (0,005 л); m – навеска волос (0,08 г).

Количество пиридина рассчитывали по площади соответствующего пика с помощью программного анализа.

### Результаты и обсуждение

В результате проведенных исследований были рассчитаны величины адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных и светлых волосах из растворов различных концентраций. Для каждого уровня концентраций адсорбата были построены кинетические зависимости, анализ которых показал, что как для светлых, так и для темных волос наблюдается наличие трех центров адсорбции. Для каждого уровня концентрации адсорбата были рассчитаны скорости адсорбции на всех наблюдаемых центрах. Расчетные данные представлены в табл. 2.

Из табл. 2 видно, что как для темных, так и для светлых волос центры адсорбции делятся на быстрые, медленные и средние. Причем скорость быстрой адсорбции на темных волосах лежит в интервале 2,11-3,04 ммоль/(г\*мин), а для светлых – 0,60-4,69 ммоль/(г\*мин). Данный вид адсорбции на обоих типах волос может характеризоваться слабым взаимодействием адсорбента с таким компонентом матрицы волос, как измельченный кератин. Вероятно, что за данное взаимодействие отвечают силы электростатического притяжения между гидроксильными группа кератина и индольной группой адсорбата. Скорость адсорбции на центрах второго типа для темных волос составляет 0,24-2,41 ммоль/(г\*мин), а для светлых – 0,04-2,17 ммоль/(г\*мин). Такой вид адсорбции может быть связан с пористостью адсорбента. Третьи центры адсорбции темных волос характеризуются скоростями в пределах  $(1,90-5,15) * 10^{-3}$  ммоль/(г\*мин), а для светлых –  $(1,08-4,07) * 10^{-3}$  ммоль/(г\*мин). Скорее всего, данный тип центров адсорбции характеризуется хемосорбцией основного компонента волос – меланина – с молекулой адсорбата путем образования водородных связей между карбоксильными группами меланина и атомами водорода пентильного радикала при атоме азота в структуре адсорбата. Также из табл. 2 следует, что равновесная адсорбция на темных волосах (0,27-33,96 ммоль/г) выше, чем на светлых (0,27 – 28,54 ммоль/г). Необходимо отметить, что при малых содержаниях адсорбата в исходных растворах значения равновесной адсорбции на темных и светлых волосах соизмеримы, что, вероятно, связано с недостаточным количеством (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-

Таблица 2. Результаты анализа кинетических зависимостей адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил) (4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных и светлых волосах

Исходная концентрация адсорбата, мкг/мл	Скорость на первом типе центров адсорбции (быстрая), ммоль/(г*мин)	Скорость на втором типе центров адсорбции (средняя), ммоль/(г*мин)	Скорость на третьем типе центров адсорбции (медленная), ммоль/(г*мин)	N равновесная, ммоль/г
<b>Темные волосы</b>				
50	2.47	1.95	$2.98 \cdot 10^{-3}$	0.27
100	2.11	1.52	$2.44 \cdot 10^{-3}$	0.33
250	2.38	0.24	$4.88 \cdot 10^{-3}$	0.70
500	2.36	0.50	$1.90 \cdot 10^{-3}$	2.87
750	2.52	2.28	$4.34 \cdot 10^{-3}$	7.94
1000	3.04	2.41	$5.15 \cdot 10^{-3}$	33.96
<b>Светлые волосы</b>				
50	2.55	0.18	$2.44 \cdot 10^{-3}$	0.27
100	1.30	0.08	$1.63 \cdot 10^{-3}$	0.33
250	0.60	0.07	$4.07 \cdot 10^{-3}$	0.57
500	0.60	0.04	$1.08 \cdot 10^{-3}$	1.54
750	2.66	1.52	$2.71 \cdot 10^{-3}$	5.56
1000	4.69	2.17	$3.25 \cdot 10^{-3}$	28.54

1-ил)метанона. При использовании в качестве адсорбата исходного раствора с содержанием целевого вещества 100 мг/мл адсорбция происходит мгновенно. Однако скорость медленной адсорбции на светлых волосах превышает скорость на темных. Данный факт можно объяснить различием в пористости измельченных темных и светлых волос. На рис. 1 представлены полученные при 120-кратном увеличении их фотографии, на которых ясно видно, что пористость измельченных светлых волос значительно выше, чем темных.

Исследователями [2] был проведен эксперимент по установлению видов изотерм адсорбции, описывающих адсорбцию веществ различной природы на подложку из меланинового полимера. Было установлено, что адсорбция на поверхности меланина может быть описана четырьмя моделями: Лэнгмюра, Фрейндлиха, Темкина и Дубинина–Радужкевича. Изотерма адсорбции Лэнгмюра соответствует адсорбции на специфичные гомогенные поверхности, изотерма Фрейндлиха используется для сорбции на гетерогенных поверхностях, изотерма Темкина учитывает эффекты не прямых взаимодействий адсорбат-адсорбент, а изотерма Дубинина–Радужкевича описывает адсорбцию различных соединений на различные типы поверхностей. Было доказано, что физико-химические свойства и геометрические характеристики молекул влияют на вид изотермы адсорбции на меланине. Так, гентамицин (хорошо растворимое в воде основание) показал самую высокую степень адсорбции на подложке меланина и соответствовал модели изотермы адсорбции Фрейндлиха. Метотрексат (кислой природы, практически нерастворим в воде) соответствовал изотермам адсорбции Лэнгмюра и Дубинина–Радужкевича. И, наконец, хлорпромазин (растворимость в воде 0,4 г/л и  $pK_a = 9,3$ ) соответствовал изотерме как Лэнгмюра, так и Темкина.

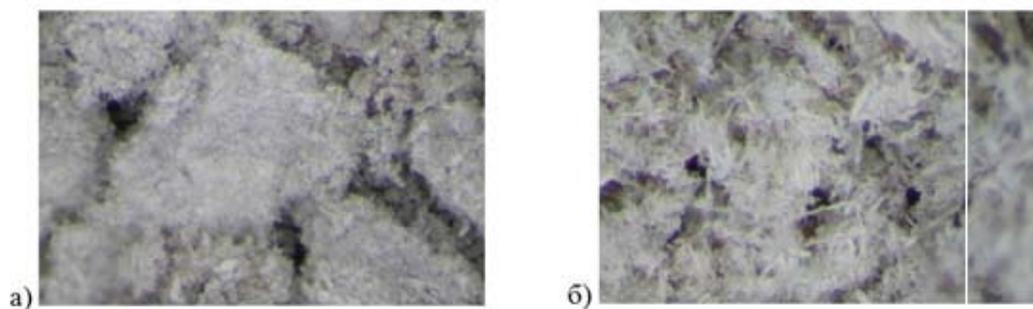


Рис. 1. Фотография темных (а) и светлых (б) волос, полученная с помощью микроскопа при 120-кратном увеличении

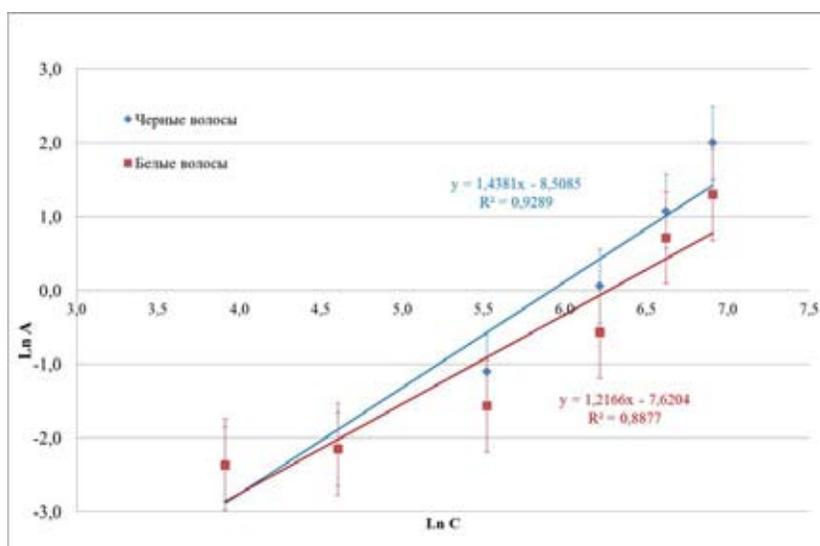


Рис. 2. Изотермы адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных и светлых волосах, построенные в линейных координатах Фрейндлиха

На основании данных табл. 2 нами были построены изотермы адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных и светлых волосах для определения вида изотермы адсорбции непосредственно на матрице волос. В результате анализа полученных зависимостей было установлено, что адсорбция целевого вещества как на светлых, так и на темных волосах с наибольшим коэффициентом корреляции описывается моделью Фрейндлиха. Эти данные хорошо коррелируют с литературой [1, 2] и подтверждают предположение о гетерогенности поверхности волос. На рис. 2 представлены изотермы адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных и светлых волосах, построенные в линейных координатах уравнения Фрейндлиха.

Полученные изотермы описывают сильное межмолекулярное взаимодействие в веществе сорбата, из чего следует, что связь экзогенных веществ со структурой волос характеризуется хемосорбцией.



Рис. 3. Фотография темных волос, полученная при 240-кратном увеличении

Хемосорбция органических веществ на волосах, как полагают многие исследователи, основана на химическом взаимодействии аминогрупп веществ основной природы с карбоксильными группами меланинов. Отсюда следует, что чем богаче волосы этим пигментом, тем большее количество вещества адсорбируется, и чем основность адсорбата больше, тем выше адсорбция. На фотографии (рис. 3) измельченных темных волос, полученной с помощью микроскопа в режиме 240-кратного увеличения, выделены предположительные пигментированные центры, отвечающие за хемосорбцию экзогенных веществ в матрице волос.

Как было отмечено, на способность веществ связываться со структурой волос влияет их основность. Поэтому для оценки кислотно-основных свойств поверхности измельченных как темных, так и светлых волос нами был проведен эксперимент по адсорбции пиридина. Так как одна молекула пиридина адсорбируется на одном электроноакцепторном центре, то количество адсорбированных молекул пиридина можно считать количеством кислотных центров поверхности.

В результате исследований количество кислотных центров темных волос составило  $3,5 \times 10^{-4}$  моль/г, для светлых –  $1,9 \times 10^{-4}$  моль/г. Полученные данные доказывают, что предельная адсорбция (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных волосах (33,96 мкмоль/мг) выше, чем на светлых (28,54 мкмоль/мг), именно из-за различия их кислотности, связанной с содержанием в них меланина.

### Выводы

Разработана методика хроматографического анализа (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона в волосах. В данной методике используется наиболее распространенный в судебно-медицинской практике метод газовой хроматографии с масс-селективным детектированием. Проведена валидация разработанной методики, в ходе которой установлен предел детектирования (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона – 5 нг/мг, что удовлетворяет мировым требованиям в области анализа волос [3].

В результате изучения адсорбции (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на измельченных темных и светлых волосах установлено, что наиболее точно она описывается моделью Фрейндлиха, которая характеризует гетерогенность поверхности волос. Показано, что адсорбция (1-пентил-1H-индол-3-ил)(4-этилнафталин-1-ил)метанона на темных волосах (т.е. более богатых меланином) выше, чем на светлых, и доказано наличие как минимум трех центров адсорбции. На основе структурных формул кератина, меланина и адсорбата, а также

литературных данных по адсорбции на подложке из чистого меланина [2] трех веществ, имеющих схожие с 1-пентил-1H-индол-3-ил(4-этилнафталин-1-ил)метаноном функциональные группы, высказано предположение о природе адсорбционных центров. Так, на первых центрах адсорбция характеризуется электростатическим притяжением между гидроксильными группами кератина и индольной группой адсорбата. Адсорбция на центрах второго типа может быть связана с пористостью адсорбента, на третьих – образованием водородных связей между карбоксильными группами меланина и атомами водорода пентильного радикала при атоме азота в структуре адсорбата.

#### **Список литературы**

1. Kintz P. Analytical and Practical Aspects of Drug Testing in Hair. N.Y.: Taylor& Francis Group, 2007, 382 p.
2. Bridelli M.G., Ciati A., Crippa P.R. Binding of chemicals to melanins re-examined: Adsorption of some drugs to the surface of melanin particles // Biophysical Chemistry. 2006. 119. P. 137-145.
3. United Nations International Drug Control Programme. Guidelines for testing drugs under international control in hair, sweat and saliva // United Nations International Drug Control Programme. Vienna, 2001.