

EDN: CRNXFS

УДК 615.099.031:54–414:599.735.31–035.56

## Sorption Capacity of Reindeer Horn Tissue in Relation to $Pb^{2+}$ Ions

Elena A. Aivazova,  
Tatyana A. Korelskaya\*, Ekaterina A. Zhuravleva,  
Lyubov A. Taksheeva and Lyudmila V. Mayer  
*Northern State Medical University  
Arkhangelsk, Russian Federation*

Received 01.06.2022, received in revised form 16.12.2022, accepted 30.01.2023

**Abstract.** The paper considers the sorption capacity of reindeer horn tissue in relation to  $Pb^{2+}$  ions. The structural and functional features of the structure of biopolymers included in the tissue of reindeer antlers using IR spectroscopy have been studied. A comparative assessment of sorption parameters (sorption capacity constants, binding capacity coefficient, degree of affinity, as well as sorption intensity coefficient) of horn tissue and polysorb with respect to lead ions was carried out. The paper shows the possibility of using reindeer horn tissue as enterosorbents in chronic poisoning with lead salts.

**Keywords:** reindeer antlers, sorption capacity, enterosorbents.

Citation: Aivazova, E.A., Korelskaya, T.A., Zhuravleva, E.A., Taksheeva, L.A., Mayer, L. V. Sorption capacity of reindeer horn tissue in relation to  $Pb^{2+}$  ions. J. Sib. Fed. Univ. Chem., 2023, 16(1), 127–133. EDN: CRNXFS



## Сорбционная способность ткани рогов северных оленей в отношении ионов $Pb^{2+}$

Е. А. Айвазова, Т. А. Корельская,  
Е. А. Журавлёва, Л. А. Такшеева, Л. В. Майер  
*Северный государственный медицинский университет  
Российская Федерация, Архангельск*

**Аннотация.** В работе рассмотрена сорбционная способность ткани рогов северных оленей в отношении ионов  $Pb^{2+}$ . Исследованы структурно-функциональные особенности строения биополимеров, входящих в состав ткани рогов северных оленей с использованием ИК-спектроскопии. Проведена сравнительная оценка сорбционных показателей (константы сорбционной ёмкости, коэффициента связывающей емкости, степени сродства, а также коэффициента интенсивности сорбции) ткани рогов и полисорба в отношении ионов свинца. В работе показана возможность использования ткани рогов северных оленей в качестве энтеросорбентов при хронических отравлениях солями свинца.

**Ключевые слова:** рога северных оленей, сорбционная способность, энтеросорбенты.

Цитирование: Айвазова, Е.А., Корельская, Т.А., Журавлёва, Е.А., Такшеева, Л.А., Майер, Л.В. Сорбционная способность ткани рогов северных оленей в отношении ионов  $Pb^{2+}$ . Журн. Сиб. федер. ун-та. Химия, 2023, 16(1). С. 127–133. EDN: CRNXFS

### Введение

Главной проблемой современной цивилизации является загрязнение окружающей среды в результате хозяйственной деятельности человека. Одним из химических элементов со сложными отношениями с организмом является свинец, входящий в группу тяжелых металлов I класса опасности. Свинец является природным токсичным металлом, который встречается в земной коре. Его широкое применение привело к негативному воздействию на окружающую среду, организм человека. Отравления свинцом в большинстве случаев могут не вызывать остро развивающихся симптомов, но, вне зависимости от их наличия, отравление со временем вызывает необратимые поражения, такие как когнитивные дефекты, периферические нейропатии, прогрессирующее нарушение функции почек. Хроническое отравление свинцом у детей может привести к снижению интеллекта, агрессивному поведению, нарушению развития, анемии и др.

Поэтому в настоящее время развивается направление использования природного сырья для нужд конкретного региона и внедрения продуктов, полученных из природного сырья, в различных сферах жизни человека, в частности в медицинскую практику. В настоящее время проводятся работы по созданию нового поколения энтеросорбентов, полученных из природного возобновляемого сырья, (например, из торфа) и обладающих хорошими сорбционными показателями в отношении неорганических поллютантов [4, 5]. Другим природным сырьём для получения энтеросорбентов ионов тяжёлых металлов могла бы служить ткань мелко раз-

мельчённых рогов северных оленей, разведением которых занимается Ненецкий автономный округ (НАО). Ненецкий автономный округ территориально близок к Архангельской области и долгое время входил в её состав, занимает 3-е место в России по количеству домашних оленей. До 75 % произведённого мяса поступает на местные перерабатывающие предприятия. Кроме мяса используют шкуры и рога. Переработка шкур оленей пока организована недостаточно хорошо. В итоге ценное сырьё остаётся невостребованным и часто превращается в отходы. Однако доказан факт наличия в рогах северных оленей биологически важных веществ: незаменимых аминокислот, фосфолипидов, большого спектра макро- и микроэлементов. Поэтому показано их использование в качестве активной биодобавки к корму домашних животных [1, 2, 6, 7]. В то же время сведения о сорбционной способности ткани рогов северных оленей практически отсутствуют. Поэтому основной задачей настоящего исследования стала проверка гипотезы о сорбционной активности ткани рогов северных оленей и использовании их не только как источников биологически активных веществ, но и в качестве современных энтеросорбентов при отравлении солями тяжелых металлов.

### Объекты и методы исследования

В ходе работы исследованы сорбционные свойства костной ткани рогов северных оленей по отношению к ионам свинца и дана их количественная оценка в сравнении с энтеросорбентом Полисорб, который был выбран в качестве сорбционного стандарта. Образцы измельченных шнековым измельчающим механизмом рогов предоставлены ООО «Северный олень» (г. Нарьян-Мар).

Для определения сорбционной способности изучаемых образцов брали навески костной ткани и Полисорба в  $0,100 \pm 0,001$  г, помещали в конические колбы с притертыми пробками и добавляли в каждую по 40 мл стандартных растворов с исходными концентрациями в диапазоне от 2 до 400 мкг  $Pb^{2+}$ /мл, встряхивали с малой интенсивностью в течение 40 мин. После этого содержимое колб отфильтровывали. Определение равновесной концентрации  $Pb^{2+}$  в растворе проводили потенциометрическим методом на иономере «Эксперт-001» с ионоселективным электродом ЭЛИС – 131 Pb.

Для получения информации о механизме осуществления сорбции образцы костной ткани рогов северных оленей были изучены с использованием метода ИК-спектроскопии. ИК-спектры получали методом однократного нарушенного полного отражения (НПВО) с использованием ИК-Фурье спектрометра модели VERTEКС-70 (Bruker, Germany), оснащенного системой НПВО GladiATR (Pike Tech, USA) с алмазной призмой. Условия регистрации спектров в области  $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , разрешение  $4\text{ см}^{-1}$ , число сканов 128. Управление прибором и обработку спектра осуществляли с использованием программного пакета OPUS (Bruker, Germany).

### Результаты и их обсуждение

Количественная оценка сорбционной способности выбранных препаратов осуществлялась с использованием математических моделей Лэнгмюра и Фрейндлиха (рис. 1), расчет которых, а также статистическую обработку данных проводили с использованием программного обеспечения Microsoft Office for Windows, Excel, 2016. Из наклона и пересечения прямых на графиках в соответствующих координатах линейных уравнений были рассчитаны соответствующие сорбционные коэффициенты:  $\Gamma$ ,  $\beta$  и  $K_F, n$ . Полученные данные представлены в табл. 1.

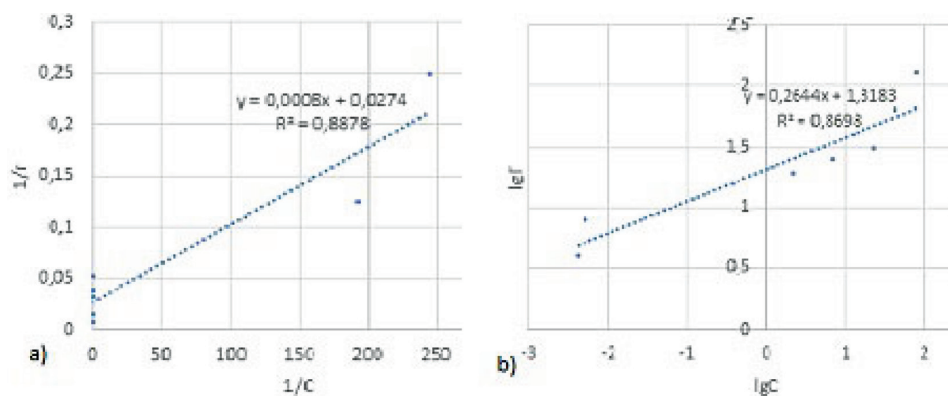


Рис. 1. Изотермы а) Ленгмюра и б) Фрейндлиха адсорбции ионов  $Pb^{2+}$  образцами костной ткани рогов северного оленя

Fig. 1. Isotherms of a) Langmuir and b) Freundlich adsorption of  $Pb^{2+}$  ions by samples of bone tissue of reindeer antlers

Таблица 1. Значения констант уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха сорбции ионов  $Pb^{2+}$

Table 1. Values of constants of Langmuir and Freundlich equations of  $Pb^{2+}$  ion sorption

Сорбент	Модель Ленгмюра			Модель Фрейндлиха		
	$\Gamma_{\infty}$	$\beta$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
Костная ткань рогов	36,5	34,25	0,888	20,81	3,78	0,870
Полисорб	52,08	0,52	0,980	14,45	1,4	0,998

Костная ткань рогов северных оленей проявляет высокую свинецсвязывающую активность, что подтверждается высокими значениями константы сорбционной емкости ( $\Gamma_{\infty}$ ), соизмеримой с таковой для Полисорба.

Значения коэффициента связывающей емкости  $K_F$ , позволяющего оценить прочность связей между сорбентом и сорбтивом, для образцов костной ткани оказался даже несколько выше, чем для полисорба. Оценка сродства сорбентов к  $Pb^{2+}$  ( $\beta$ ) показала, что степень сродства образцов костной ткани к ионам свинца значительно выше, чем данный показатель для полисорба. Необходимо отметить значительную скорость поглощения ионов свинца образцами костной ткани. Значение коэффициента интенсивности сорбции  $Pb^{2+}$  ( $n$ ), указывающего на скорость протекания процесса, костной ткани выше таковой для Полисорба в 2,7 раза.

В ИК-спектре (рис. 2) ткани рогов северных оленей обнаружена широкая интенсивная полоса поглощения при  $3600\text{--}3200\text{ см}^{-1}$ , обусловленная валентными колебаниями ОН-групп (фенольные, спиртовые и ОН-группы в карбоксильных группах), связанных межмолекулярными связями. Наличие в исследуемом материале ОН-групп первичных спиртов и фенолов подтверждается присутствием в ИК-спектре сильных полос поглощения в области  $1000\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи С-О первичного спирта) и  $1260\text{ см}^{-1}$  (валентные колебания связи С-О фенолов).  $650\text{ см}^{-1}$  полоса внеплоскостного деформационного колебания группы ОН, связанной водородной связью.

Наличие двух полос около  $1320$  и  $1430\text{ см}^{-1}$  отражает взаимодействие между валентными колебаниями связи С-О и плоскостными деформационными колебаниями группы С-О-Н,

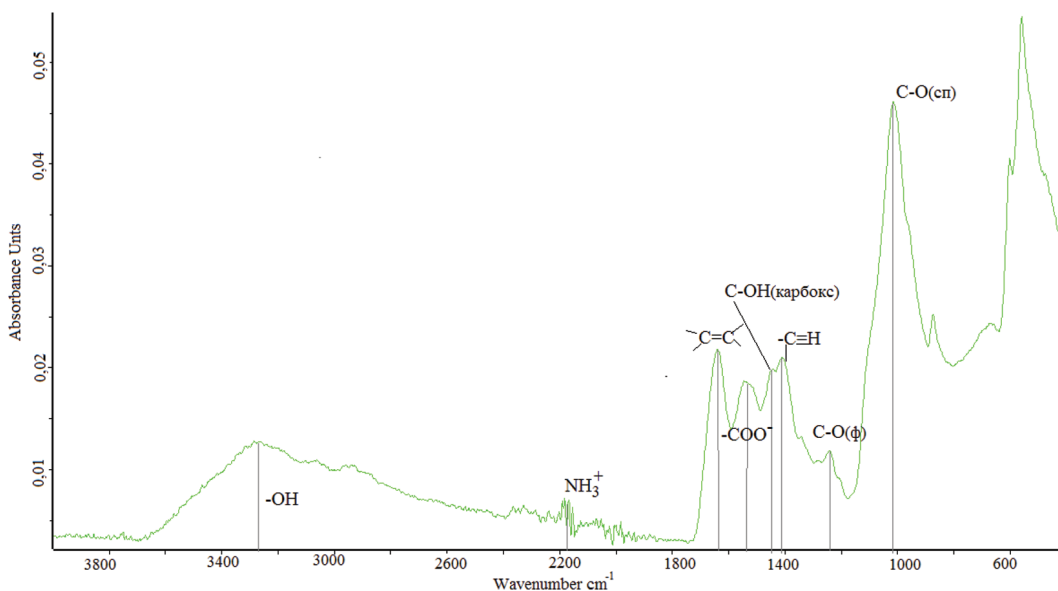


Рис. 2. ИК-спектр костной ткани рогов северного оленя

Fig. 2. IR spectrum of bone tissue of reindeer horn

указывая на присутствие карбоксильных групп. Полосы  $1430\text{ см}^{-1}$  могут указывать на наличие нитрозо-групп, в том числе фрагментов N-нитрозосоединений.

С высокой вероятностью можно судить о присутствии аминокислот, на что указывает присутствие в спектре следующих полос поглощения:

- широкая полоса валентных колебаний групп  $-\text{NH}_3^+$  в области  $2400\text{--}3100\text{ см}^{-1}$  (перекрывается с полосой поглощения, обусловленной валентными колебаниями OH-групп, а также с областью поглощения  $3000\text{--}2850\text{ см}^{-1}$ , обусловленной валентными колебаниями связи C-H в алканах). За счет многочисленных составных полос и обертонов область поглощения распространяется примерно до  $2000\text{ см}^{-1}$ . Область обертонов включает характерную полосу около  $2180\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ , относящуюся к комбинации антисимметричного деформационного и крутильного колебаний группы  $-\text{NH}_3^+$ . Подтверждением наличия аминокислот является присутствие в спектре полосы поглощения при  $520\text{ см}^{-1}$ , относящейся к торсионным колебаниям  $-\text{NH}_3^+$  и довольно сильная полоса симметричных колебаний в области  $1540\text{--}1500\text{ см}^{-1}$ . Кроме того, полосы поглощения в области  $1630\text{--}1500\text{ см}^{-1}$  могут указывать на присутствие первичных, вторичных аминов или лактамов;

- карбоксилат-ион имеет сильное поглощение около  $1600\text{ см}^{-1}$  и чуть более слабое около  $1400\text{ см}^{-1}$ . Эти полосы появляются в результате соответственно антисимметричных и симметричных валентных колебаний  $-\text{CO}_2^-$ ;

- полосы валентных колебаний  $-\text{C}=\text{O}$  карбоксильных групп в области  $1630\text{--}1600\text{ см}^{-1}$  накладываются на полосы колебаний средней или слабой интенсивности в этом же диапазоне ( $1600\text{--}1575\text{ см}^{-1}$ ), характерные для валентных колебаний связи C=C в линейных алкенах и бензоидных структурах. Скелетные колебания, включая колебания C-C цикла, также проявляются в виде дублетов в области  $1430\text{--}1400\text{ см}^{-1}$ . Подтверждением наличия бензоидных структур

в исследуемых образцах является присутствие полос поглощения около  $580\text{ см}^{-1}$ , свидетельствующих о внеплоскостных деформационных колебаниях связей С-Н кольца и указывают на наличие замещенных бензолов. Интенсивные полосы поглощения в области  $900\text{--}880\text{ см}^{-1}$  обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями связей С-Н в кольце, они указывают на наличие моноядерных и полиядерных ароматических структур. Смещение полосы поглощения  $-\text{COOH}$  в более коротковолновую область спектра говорит о наличии сопряжения в системе.

Наличие метильных групп и метиленовых цепочек подтверждается наличием поглощения ( $2850\text{--}2970\text{ см}^{-1}$ ), обусловленным антисимметричными и симметричными валентными колебаниями связи С-Н в насыщенных фрагментах; поглощение при  $1370\text{ см}^{-1}$  и  $1430\text{ см}^{-1}$  указывают соответственно на симметричные и антисимметричные деформационные колебания  $-\text{CH}_3$  и  $-\text{CH}_2-$ . Отмечаются слабые, резкие (резонанс Ферми) колебания в области  $2160\text{--}2200\text{ см}^{-1}$ , что связано с наличием валентных колебаний связей  $\text{C}\equiv\text{C}$ , смещение значений в более коротковолновую область указывает на наличие сопряжения в системе. В области  $1210\text{--}1290\text{ см}^{-1}$  отмечается обертон деформационного колебания  $\equiv\text{CH}$  в виде слабой широкой полосы, что подтверждает наличие фрагментов ацетиленовых углеводов.

Особенности строения костной ткани рогов северных оленей определяют её высокую свинецсвязывающую активность. Можно предположить, что сорбционные свойства анализируемых образцов костной ткани в отношении  $\text{Pb}^{2+}$  проявляются посредством образования адсорбционных комплексов за счет межмолекулярных связей (собственно адсорбция) и за счет ионных или координационных связей (хемосорбция). Таким образом, высокая свинецсвязывающая способность изученных образцов, вероятно, обусловлена комбинированием процессов физической адсорбции и хемосорбции, обусловленной взаимодействием молекул биополимеров, входящих в состав костной ткани, с  $\text{Pb}^{2+}$ .

Возможность прогнозирования хемосорбционной способности ткани рогов северных оленей базируется на анализе ИК-спектра данного образца. Наличие в ИК-спектре соответствующих полос поглощения указывает на совместное присутствие карбоксильных и других электронодонорных групп, таких как  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{OH}$ ,  $>\text{C}=\text{O}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $>\text{NH}$ , что дает основание предполагать проявление комплексообразовательных свойств костной ткани по отношению к ионам тяжелых металлов, в том числе к ионам свинца.

### Выводы

Полученные в работе результаты, подтверждающие высокие значения константы сорбционной ёмкости, коэффициента связывающей емкости, степени сродства образцов костной ткани к ионам свинца, а также коэффициента интенсивности сорбции, позволяют говорить о возможности использования костной ткани измельчённых рогов северных оленей в качестве энтеросорбента. Данный энтеросорбент может быть использован при хронических отравлениях ионами свинца людьми, длительно работающими в контакте с металлическим свинцом или его соединениями. Возможно также применение костной ткани рогов северных оленей в качестве добавок в профилактических мероприятиях для предотвращения профессиональных заболеваний, связанных с отравлением организма опасными соединениями свинца.

## Список литературы / References

[1] Груздева А.Е., Гршатова Н.В., Тимофеева Е.А., Крылова Е.А., Реджепова Г.Р. Заявка на изобретение RU 2002123454/13 А. [Gruzdeva A. E., Grishatova N. V., Timofeeva E. A., Krylova E. A., Rejerpova G. R. Application for invention RU 2002123454/13 A.]

[2] Журихина Л. Н., Осипова Т. С., Морозова Е. А. Оценка безвредности биологически активной добавки к пище, полученной из рогов северного оленя, на *Tetrahymena pyriformis*. *Здоровье и окружающая среда* 2014. 1(24). 247–251. [Zhurikhina, L. N., Osipova T. S., Morozova E. A. Assessment of the harmlessness of biologically active food additives obtained from Reindeer antlers on *Tetrahymena pyriformis*. *Health and Environment* 2014. (1)24. 247–251. (in Russ)].

[3] Коноплева М. М. Лекарственное сырьё животного происхождения и природные продукты. *Вестник фармации* 2012. 1(55). 74–82. [Konopleva, M. M. Medicinal raw materials of animal origin and natural products. *Bulletin of Pharmacy* 2012. 1(55). 74–82. (in Russ)].

[4] Корельская Т. А., Журавлева Е. А., Айвазова Е. А., Зубова Н. А. Сравнительная характеристика сорбционной активности образцов нативной гуминовой кислоты и некоторых энтеросорбентов. *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия* 2020. 4(42). 90–99. [Korelskaya T. A., Zhuravleva E. A., Aivazova E. A., Zubova N. A. Comparative characteristics of sorption activity of samples of native humic acid and some enterosorbents. *Bulletin of Tver State University. Series: Chemistry* 2020. 4(42). 90–99. (in Russ)].

[5] Корельская Т. А., Журавлева Е. А., Айвазова Е. А., Онохина Н. А. Сравнительная характеристика сорбционной активности образцов гуминовых кислот верхового торфа Архангельской области и некоторых энтеросорбентов в отношении ионов  $Zn^{2+}$  и  $Pb^{2+}$ . *Вестник Тверского государственного университета. Серия: Химия* 2021. 2(44). 45–55. [Korelskaya T. A., Zhuravleva E. A., Aivazova E. A., Onokhina N. A. Comparative characteristics of the sorption activity of samples of humic acids of the top peat of the Arkhangelsk region and some enterosorbents in relation to  $Zn^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  ions. *Bulletin of Tver State University. Series: Chemistry* 2021. 2(44). 45–55. (in Russ)].

[6] Кулешова Ю. В., Кулешов Р. С., Кулешов С. М. Биологически активные препараты из пантов оленя и их ранозаживляющее действие у животных. *Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета* 2007. 27. 395–416. [Kuleshova, Yu. V., Kuleshov R. S., Kuleshov S. M. Biologically active preparations from deer antlers and their wound-healing effect in animals. *Polythematic online electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University* 2007. 27. 395–416. (in Russ)].

[7] Стороженко П. А., Расулов М. М. Панты марала: структурно-функциональные особенности и фармацевтические перспективы. *Медицина и высокие технологии* 2020. 4. 12–24. [Storozhenko P. A., Rasulov M. M. Maral antlers: structural and functional features and pharmaceutical prospects. *Medicine and high technology* 2020. 4. 12–24. (in Russ)].