Journal of Siberian Federal University. Chemistry 3 (2008 1) 286-292
~ ~ ~

УДК 547.595 + 676.164

Свойства и применение сорбционных материалов из луба коры березы

Евгения В. Веприкова[а], Светлана А. Кузнецова[а,б], Галина П. Скворцова[а], Максим Л. Щипко[а]*

[а] Институт химии и химической технологии СО РАН, ул. К. Маркса, 42, Красноярск, 660049 Россия

[б] Сибирский федеральный университет, пр. Свободный, 79, Красноярск, 660041Россия [1]

Received 4.08.2008, received in revised form 22.09.2008, accepted 29.09.2008

Исследованы состав, структура и сорбционные свойства сорбентов, полученных экстракционной и щелочной обработкой луба коры березы. Проведены оценки адсорбционной активности с использованием веществ – маркеров, рекомендованных для энтеросорбентов и содержания остаточных водорастворимых веществ и золы в сорбентах. Установлено, что свойства сорбентов из луба соответствуют свойствам промышленных энтеросорбентов.

Ключевые слова: луб коры березы, экстракционная и щелочная обработки, энтеросорбент, структура, свойства.

Введение

Большинство патологических процессов в организме протекает с симптомами интоксикации. Среди известных методов детоксикации особое место занимает энтеросорбция за счет высокой эффективности, простоты выполнения, отсутствия выраженных осложнений [1, 2]. Для энтеросорбции могут использоваться разные сорбенты, отличающиеся по своей структуре, природе материала и форме [3-8]. Так, в практике детоксикации эффективно применяется промышленно выпускаемый энтеросорбент марки «Полифепан» на основе гидролизного лигнина. Данный материал сочетает высокую сорбционную активность к широкому кругу токсикантов и микроорганизмов с практическим отсутствием противопоказаний к применению [9, 10]. Однако тенденция сокращения производства гидролизного лигнина обусловливается актуальностью поиска альтернативного растительного сырья для получения энтеросорбентов. При решении вопроса утилизации отходов комплексной переработки коры березы был разработан способ получения сорбентов из твердых остатков экстракции луба коры березы и исходного луба, перспективных для использования в области энтеросорбции [11-13].

Целью работы являлось изучение свойств сорбентов из луба коры березы, их соответствия основным фармакопейным нормативам для данного типа продуктов и сравнение со

* Corresponding author E-mail address: shchipko@krsk.info
[1] © Siberian Federal University. All rights reserved

свойствами промышленного энтеросорбента «Полифепан».

Экспериментальная часть

Исходным сырьем для получения сорбента ЭБК-1 являлся луб коры березы повислой (Betula pendula Roth.) следующего состава (% от массы абсолютно сухого луба): полисахариды 48,8-49,1; лигнин 33,1-34,2; водорастворимые вещества 13,1-13,7; зола 2,4-3,4. Для получения сорбента ЭБК-2 использовался твердый остаток последовательной экстракции луба различными растворителями (гексан, этилацетат, изопропанол, вода). Анализ состава сырья и полученных сорбентов, а также последовательную экстракцию луба органическими растворителями проводили по общепринятым в химии древесины методикам [14].

Сорбенты ЭБК - 1 и ЭБК - 2 получали обработкой соответствующего сырья 2 %-ным раствором NaOH при температуре 60 °С, гидромодуле 5, продолжительности 1 ч при перемешивании.

Качество полученных сорбентов оценивали по их способности поглощать вещества – маркеры, рекомендуемые фармакопейными нормативами для тестирования энтеросорбентов: метиленовый синий, имитирующий среднемолекулярные токсиканты, и альбумин – для оценки белковосвязывающей активности пористых материалов [15, 16]. Дополнительно оценивали сорбционную активность сорбентов в отношении йода согласно методу, изложенному в ГОСТ 6217-74.

Суммарный объем пор исследуемых сорбентов $V_{общ}$ определяли по поглощению керосина и вычисляли по формуле: $V_{общ} = (m_1 - m)/(m \cdot \rho)$, где m – масса навески образца, г; m_1 – масса навески образца, пропитанного керосином, г; ρ – плотность керосина, г/см^3.

ИК-спектры[1] исследуемых материалов снимали на приборе «Specord-75 JR” в области 400-4000 см$^{-1}$. Предварительно высушенные образцы запрессовывали в таблетки с бромистым калием. Во всех опытах содержание исследуемых веществ в таблетках было одинаковым.

В качестве образца сравнения был выбран промышленно выпускаемый энтеросорбент марки «Полифепан», поскольку технологии получения этого энтеросорбента и сорбенов из луба коры березы подобны [10, 12, 17].

Обсуждение результатов

Состав и пористая структура сорбентов из луба

Полученные сорбенты из луба коры березы представляют собой порошкообразные материалы светло-коричневого цвета с крупностью частиц не более 200-250 мкм. Показатель pH водной вытяжки составляет 6,8±0,2. Содержание основных компонентов в образцах сорбентов составляет (% от массы абсолютно сухого сорбента): полисахариды – 21,6-26,3; лигнин – 27,9- 49,6; водорастворимые вещества – 1,1-3,8; зола – 1,6-2,1. Сорбенты ЭБК-1 и ЭБК-2, полученные из различного исходного материала – луба и твердого остатка его экстракции, отличаются содержанием лигнина – 49,6 и 27,9 % и остаточных водорастворимых веществ – 3,8 и 1,1 % соответственно. Этот факт объясняется тем, что при последовательной экстракции луба в нем резко снижается содержание лигниновых веществ – до 20,2 % и водорастворимых веществ – до 1,5 [11]. По содержанию полисахаридов эти сорбенты отличаются незначительно.

Обработка луба коры березы водным раствором щелочи сопровождается переходом в раствор смол, жиров, полифенольных

[1] Измерения проведены Н.И. Павленко (ИХХТ СО РАН)

кислот, лигногуминовых веществ, низкомолекулярного лигнина и полисахаридов. В зависимости от вида используемого сырья (луб или твердый остаток его экстракции) выход растворенных веществ составляет 59-29 % от массы загрузки. Удаление из луба компонентов, растворимых в щелочи, обеспечивает развитие пористой структуры получаемого сорбционного материала.

Приведенные в табл. 1 данные показывают, что сорбционная активность по йоду, характеризующая микропористость сорбентов, увеличивается незначительно после щелочной обработки. Однако возрастание при этом сорбционной активности по метиленовому синему свидетельствует в пользу существенного увеличения объема мезопор в структуре сорбента. Последовательная экстракция луба гексаном, этилацетатом, изопропанолом и водой приводит к образованию дополнительных пор за счет удаления экстрактивных веществ, что подтверждается ростом величины суммарного объема пор. Сравнение исследованных показателей сорбции и параметров пористой структуры образцов ЭБК-1 и ЭБК-2, полученных из исходного луба и ТОЭ, соответственно, показывает, что сорбционная емкость по йоду, метиленовому синему и значения общего объема пор для этих образцов практически одинаковы. Это позволяет предположить, что предварительная экстракция луба органическим растворителем не является необходимой стадией процесса получения сорбентов с развитой пористой структурой.

Переход в раствор компонентов луба в процессе его щелочной обработки обеспечивает формирование пор, необходимых для транспорта сорбционных веществ к адсорбционным центрам в объеме частиц сорбента. Повышение с ростом pH сорбционной активности в отношении метиленового синего позволяет предположить, что пористые материалы из луба проявляют свойства слабокислого катионообменника. Способность к катионному обмену подтверждается также необратимой сорбцией ионов цинка и свинца из модельных водных растворов [12].

Таблица 1. Характеристики сорбентов, полученных из луба коры березы и твердого остатка его экстракции (ТОЭ)

Образец	A_{I_2}, %	$A_{МС}$, мг/г	Vобщ, см^3/г
Луб исходный	20,3	20,0	0,260
ТОЭ	22,9	39,1	0,291
ЭБК-1	26,4	58,1	0,334
ЭБК-2	27,9	58,7	0,348

A_{I_2} - адсорбционная активность по йоду, $A_{МС}$ – по метиленовому синему, $V_{общ}$ – общий объем пор

Данные ИК-спектроскопии (рис. 1) показывают, что полученные сорбенты из луба коры березы обладают широким набором функциональных групп, характерных для некарбонизованных биополимеров. В ИК-спектрах сорбента ЭБК-1 присутствуют полосы поглощения, характерные для колебаний гидроксильных, алифатических и фенольных, карбоксильных, карбонильных функциональных групп (рис. 1, кривая 2).

Сравнение ИК-спектров образца сорбента ЭБК-1, полученного из луба, и образца полифепана, полученного из гидролизного лигнина, показывает, что состав функциональных групп для этих двух сорбентов во многом сходен, хотя и имеется ряд различий, связанных с особенностями природы исходного сырья. В отличие от полифепана, в ИК-спектрах образца сорбента из луба появляются дополнительные полосы поглощения при 1735 см$^{-1}$, 1620 см$^{-1}$ и 883 см$^{-1}$, интенсивность полосы поглощения при 1712 см$^{-1}$ снижается, а полоса поглощения при 1057 см$^{-1}$ практически отсутствует.

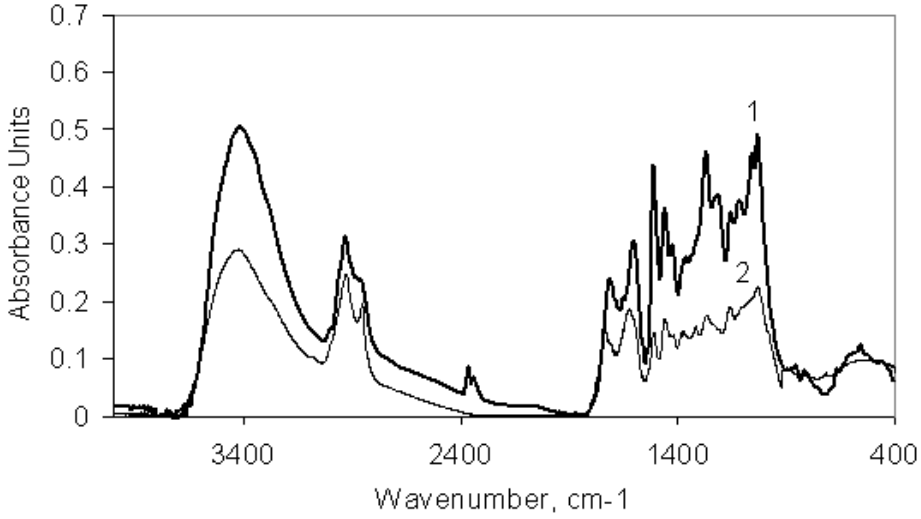

Рис. 1. ИК-спектры полифепана (1) и сорбента ЭБК-1 (2)

Элементный состав сорбента ЭБК-1 (C^{daf} 64,0; H^{daf} 6,8; $S^{daf}_{общ}$ 0,03) мало отличается по содержанию углерода и водорода от полифепана, производимого по технологии Иркутского института химии СО РАН (C^{daf} 68,9; H^{daf} 6,1; $S^{daf}_{общ}$ 0,07), но содержит в два раза меньше серы.

Сорбционные свойства пористых материалов из луба

Показателями, определяющими возможность применения пористых материалов из луба в качестве энтеросорбентов, являются: адсорбция метиленового синего – не ниже 20 мг/г; способность поглощать маркеры биологической природы, например альбумин; нормируемые показатели содержания остаточных водорастворимых веществ – не более 5 % и золы – не более 3 % от массы сорбента. Определение сорбционной способности в отношении альбумина рекомендуется для количественной характеристики белковосвязывающей активности сорбентов, которая обусловливает сорбцию микроорганизмов, их токсинов, биоактивных кишечных полипептидов эндогенного происхождения и других патологических агентов белковой природы [18].

В табл. 2 приведены основные характеристики полифепанов, производимых различными фирмами, и образцов сорбентов из луба березовой коры.

Сравнение приведенных данных показывает, что по основным характеристикам полученные энтеросорбенты не уступают промышленным аналогам. Величины адсорбции метиленового синего укладываются в интервал значений 38-65 мг/г, приводимых в литературе для полифепана [10]. Исследованные сорбенты из луба березовой коры по активности в отношении альбумина незначительно уступают полифепану. Однако полученные результаты по сорбции данного маркера попадают в интервал значений для многих известных энтеросорбентов – 5-100 мг/г [9].

Содержание остаточных водорастворимых веществ и золы в сорбенте является одним из факторов, ограничивающих максимальную дозу приема энтеросорбента. Количественное содержание этих компонентов регламентируется фармакопейными нормативами [15]. Проведенное тестирование показало, что по содержанию остаточных водорастворимых веществ в сорбентах и показателю зольности образцы из луба полностью соот-

Таблица 2. Сравнительные характеристики промышленных энтеросорбентов «Полифепан» и сорбентов из луба коры березы (ЭБК)

Образец	W^a,%	A^d ,%	ВП,%	A_{I_2} , %	$A_{МС}$, мг/г	$A_{альб}$, мг/г
Полифепан ЗАО"Ингакамф", г.Мантурово, Р.80.1211.3	4,8 ± 0,2	2,6 ± 0,2	3,2 ±0,2	26,0 ± 1,3	50,8 ± 1,3	57,8 ± 3,5
Полифепан, АО«Сайнтек», Р№ 001047/03-2002	4,4 ± 0,2	1,5 ± 0,1	2,6 ± 0,1	43,2 ± 1,7	57,1 ±1,5	78,7 ± 6,5
Полифепан, АО«Сайнтек», г.С.-Петербург, Р.80.1211.3	3,8 ± 0,1	2,3 ± 0,2	6,9 ±0,3	29,2 ± 1,4	38,3 ± 1,2	76,3 ± 5,4
Полифепан, г.Иркутск Р.80. 1211.3	3,9 ±0,1	1,4 ± 0,1	4,5 ± 0,3	17,9 ± 1,3	48,9 ± 1,8	77,2 ± 5,9
ЭБК-1	4,5 ± 0,2	1,6 ± 0,1	3,8 ±0,2	27,3 ± 1,2	58,9 ± 2,5	59,1 ± 3,3
ЭБК-2	5,2 ± 0,3	2,1 ± 0,2	1,1 ± 0,1	27,9 ± 1,5	58,7 ± 2,1	50,6 ±2,8

W^a – содержание влаги, A^d – золы, ВП – водорастворимых продуктов, A_{I_2} – адсорбция йода, $A_{МС}$ – метиленового синего, $A_{альб}$ - альбумина

ветствуют фармакопейным требованиям для энтеросорбентов.

Сорбционные характеристики образцов ЭБК-1 и ЭБК-2, полученных из исходного луба и твердого остатка его экстракции, соответственно, практически не отличаются (табл.2). Хотя использование стадии предварительного обессмоливания луба органическим растворителем позволяет существенно снизить выход водорастворимых продуктов, этот показатель для образцов, полученных без предварительного экстрагирования, удовлетворяет требованиям фармакопейных нормативных положений. Таким образом, для получения энтеросорбентов с приемлемыми сорбционными показателями стадия предварительной экстракции луба не является необходимой.

Дополнительное тестирование энтеросорбентов из луба коры березы по поглощению билирубина из модельных растворов показало, что исследованные образцы существенно превосходят полифепан по значению сорбционной емкости. Сорбенты из луба способны поглощать из модельных водных растворов ионы цинка и свинца в достаточно широком интервале значений pH. При этом исследованные сорбенты демонстрируют высокую активность в отношении свинца - до 134,9 мг/г. По значениям адсорбции данных маркеров сорбенты несколько уступают полифепану, но сравнимы со многими энтеросорбентами, описанными в литературе [9]. За счет низких значений адсорбции цинка (11,4 - 12,3 мг/г) сорбенты из луба коры березы малоэффективны при отравлениях данным металлом. Однако дозированный прием энтеросорбента с такими сорбционными свойствами в определенных дозах позволит минимизировать в результате сорбции потери организмом цинка – важного микроэлемента, необходимого для нормального функционирования организмов человека и животных [9, 19].

Проведены исследования эффективности лечебного действия сорбента из экстрагированного луба коры березы при острых желудочно-кишечных инфекциях у лабораторных мышей. Установлено, что сорбционный материал из луба обеспечивает необходимую энтеросорбцию при острых кишечных инфекциях и не проявляет токсичных свойств. Полученные результаты позволяют рекомендовать сорбенты из луба коры

березы для применения в ветеринарии в качестве энтеросорбентов.

Заключение

Установлено, что щелочная обработка луба коры березы и твердого остатка его экстракции органическими растворителями приводит к развитию их пористой структуры. При этом сорбционная активность пористого продукта по йоду увеличивается незначительно по сравнению с исходным лубом, однако его емкость по метиленовому синему увеличивается в 1,5 -2,9 раза, очевидно, за счет увеличения объема мезопор.

Использование стадии предварительной экстракции луба органическими растворителями приводит к снижению содержания лигнина и остаточных водорастворимых веществ в сорбенте ЭБК-2 по сравнению с сорбентом ЭБК-1, для которого эта стадия отсутствует, но мало влияет на структурные и сорбционные характеристики получаемого пористого материала.

Показано, что адсорбционная активность сорбентов из луба коры березы по маркерам, рекомендованным фармакопейными документами, а также остаточное содержание водорастворимых веществ (1,1-3,8 %) и золы (1,6-2,1 %) соответствуют требованиям, предъявляемым к энтеросорбентам.

По своему элементному составу, структуре и сорбционным свойствам пористые материалы из луба соответствуют промышленным образцам энтеросорбента типа «Полифепан».

Список литературы

1. Мащенко И.С., Помойницкий В.Г. Сорбционные методы детоксикации в клинике. Минск, 1983. – 182 с.
2. Эшер У. Дж., Девис Т.А., Клейн Э. Сорбенты и их клиническое применение / Под ред. К. Джиордано. – Киев, 1989. – 398 с.
3. Давыдов В.И. Физико-химические свойства и применение энтеросорбентов на основе синтетических активных углей: автореф. дис. … канд. хим. наук. Киев, 1991. – 20 с.
4. Морозова А.А., Масько А.А., Ананьева Н.В. Сорбция желчных кислот и холестерина волокнистыми сорбентами из модельных растворов и биологических жидкостей // Химико-фармацевтический журнал. – 2000.-Т. 34. – № 5. – С. 44-47.
5. Исмаилов М.Г., Махкамов Х.М., Исмаилов П.Л, Высокоэффективный углеродный сорбент медицинского назначения из хлопкового лигнина // Химико-фармацевтический журнал. – 2000. – Т. 34. – № 12. – С. 38-40.
6. Гунько В.М., Михаловский С.В., Меллило М., Воронин Е.Ф., Носач Л.В., Пахлов Е.М. Влияние природы и структуры адсорбентов на взаимодействие с ибупрофеном // Теоретическая и экспериментальная химия. – 2004. – Т. 40. – № 3. – С. 113-139.
7. Пак Т.С., Тахтаганова Д.Б., Кристаллович Э.Л. Энтеросорбент на основе фиброина натурального шелка и его механохимическая модификация дезоксипеганин гидрохлоридом // Химико-фармацевтический журнал. – 2007. – Т. 41. – № 1. – С. 21-26.
8. Невар Т.Н., Савицкая Т.А., Осипова А.В., Макаревич С.Е., Цыганкова Н.Г. Гришпан Д.Д. Влияние коллоидно-химических свойств активированных углей на их терапевтическую эффективность // Химико-фармацевтический журнал. – 2007. – Т. 41. – № 6. – С. 44-48.
9. Лукичев Б.Г., Цюра В.И., Панина И.Ю., Авизова Т.С. Энтеросорбция /Под ред. Н.А. Белякова. – Л.: Центр сорбционных технологий, 1991. – 328 с.

10. Бабкин В.А., Леванова В.П., Исаева Е.В. Медицинские препараты из отходов гидролизного производства // Химия в интересах устойчивого развития. – 1994. – Т. 2. – № 2-3. – С. 559-581.
11. Кузнецова С.А., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Левданский В.А., Веприкова Е.В., Ковальчук Н.М. Получение и свойства энтеросорбентов из луба березовой коры // Химия растительного сырья. – 2004. – № 2. – С. 25-29.
12. Веприкова Е.В., Щипко М.Л., Кузнецова С.А., Кузнецов Б.Н. Получение энтеросорбентов из отходов окорки березы // Химия растительного сырья.-2005. – № 1. – С. 65-70.
13. Кузнецова С.А., Щипко М.Л., Кузнецов Б.Н., Ковальчук Н.М., Веприкова Е.В., Лезов А.А. Энтеросорбент и способ его получения. Патент RU 2311954, 2006.
14. Оболенская А.В., Ельницкая Е.П., Леонович А.А. Лабораторные работы по химии древесины и целлюлозы. М.: Экология, 1991. – 319 с.
15. Государственная фармакопея СССР. Вып. 2. Общие методы анализа. Лекарственное растительное сырье. М.: Медицина, 1990. – 679 с.
16. Решетников В.И. Оценка адсорбционной способности энтеросорбентов и их лекарственных форм // Химико-фармацевтический журнал. – 2003. – Т. 37. – № 5. – С. 28-32.
17. Веприкова Е.В. Очистка воды от тяжелых металлов и гуминовых веществ сорбентами, полученными из сырья Красноярского края (на примере луба коры березы и бурого угля): автореф. дис. … канд. техн. наук. – Красноярск, 2007. – 19 с.
18. Луйк А.И., Лукьянчук В.Д. Сывороточный альбумин и биотранспорт ядов. М.: Медицина, 1984. – 298 с.
19. Коздрюхина Л.Р. Биологическая роль микроэлементов в организме животных и человека. М.: Наука, 1977. – 184 с.

Properties and Application of the Sorption Materials from Outer Birch-Bark

Evgeniya V. Veprikova, Svetlana A. Kuznetsova, Galina P. Skvortsova, Maxim L. Shchipko
Institute of Chemistry and Chemical Technology SB RAS, 42 K. Marx st., Krasnoyarsk, 660049 Russia
Siberian Federal University, 79 Svobodny, Krasnoyarsk, 660041 Russia

Composition, structure and sorption properties of the sorbents, obtaining by outer birch-bark extraction and alkaline treatment have been studied. Estimations of their sorption activity with the use of marker substances for enterosorbents and contents of water-soluble residual substances and ash in sorbents have been made. It was found that the properties of the sorbents from outer birch-bark are corresponding to properties of the industrial enterosorbents "Polifepan" type.

Keywords: outer birch - bark, extraction and alkaline treatments, enterosorbent, structure, properties.