

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ НА МЕЖФАЗНЫХ ГРАНИЦАХ

УДК 66.081.2:547.458.88

СОРБЦИОННАЯ АКТИВНОСТЬ ПЕКТИНА, МОДИФИЦИРОВАННОГО АРОМАТИЧЕСКИМИ АМИНОКИСЛОТАМИ, ПО ОТНОШЕНИЮ К ИОНАМ МАРГАНЦА (II)¹

© 2024 г. Р. Х. Мударисова^{a,*}, А. Ф. Сагитова^b, И. В. Новоселов^c

^aУфимский институт химии УФИЦ РАН, пр. Октября, 71, Уфа, 450054 Россия

^bУфимский университет науки и технологий, ул. Мингажеева, 100, Уфа, 450076 Россия

^cУфимский государственный нефтяной технический университет,

ул. Космонавтов, 1, Уфа, 450006 Россия

*e-mail: mudarisova@anrb.ru

Поступила в редакцию 26.01.2024 г.

После переработки 15.02.2024 г.

Принята в печать 23.08.2024 г.

Изучено влияние химического модифицирования на сорбционные свойства яблочного пектина по отношению к ионам Mn^{2+} . Модификация пектина проводилась ароматическими аминокислотами (*L*-гистидин, *L*-триптофан, *L*-фенилаланин) в водной среде при $pH = 7$. Обнаружено увеличение эффективности извлечения (на 12.6–21.4%) ионов Mn^{2+} модифицированными пектиновыми сорбентами по сравнению с исходным полисахаридом, что обусловлено изменением их физико-химических характеристик и появлением в структуре новых сорбционных центров. Значения термодинамических параметров указывают на протекание процесса химической адсорбции ($\Delta H^\circ = -42.6 \div -24.3$ кДж/моль). Показано, что сорбция на модифицированных пектинах наилучшим образом описывается изотермой Ленгмюра.

Ключевые слова: пектин, ароматические аминокислоты, ионы марганца (II), сорбция, изотермы.

DOI: 10.31857/S0044185624040028, EDN: MAMWSQ

ВВЕДЕНИЕ

Загрязнение биосферы тяжелыми металлами стало одной из глобальных проблем, обусловленной их поступлением в окружающую среду как с промышленными сточными водами, так и с рассеиванием с газовыми выбросами. Тяжелые металлы способны концентрироваться в растениях, водоемах, в почве, а затем с продуктами питания, питьевой водой и воздухом поступать в организм человека [1, 2]. В сточных водах, а также в природных подземных водах, как правило, содержатся соединения марганца [3]. Избыточ-

ное поступление марганца в основном вредит центральной нервной системе, печени и почкам человеческого организма [4, 5]. В связи с этим как никогда актуальна проблема разработки сорбентов, способных эффективно извлекать ионы тяжелых металлов, в частности, ионов марганца из водных сред. Перспективным направлением в области адсорбционных технологий является разработка сорбирующих материалов на основе полисахаридов, модифицированных биологически активными агентами, с оптимальным комплексом адсорбционных, фильтрационных и конструкционных свойств [6–12]. Сорбенты на основе полисахаридов являются экологически чистыми и биологически инертными и могут быть получены из доступного дешевого и возобновляемого природного сырья. Среди поли-

¹ Статья подготовлена в рамках выполнения программы
ФНИ государственных академий на 2022–2024 г.г.
Гос. задание № 1021062311391-0-1.4.4.

сахаридов можно выделить пектин (ПК), обладающий своими уникальными сорбирующими свойствами [13–16]. Полифункциональная природа ПК определяет его одну из самых высоких в ряду природных полисахаридов комплексообразующую способность, что позволяет использовать его в качестве эффективного сорбента не только для извлечения, разделения и концентрирования ионов тяжелых металлов, но и в качестве противомикробных и других медицинских препаратов [17–23]. Вместе с тем, нативный ПК не удовлетворяет всему широкому спектру требований, предъявляемых сегодня к полимерам полифункционального назначения, что ограничивает возможности его применения в ряде перспективных областей. Направленная химическая модификация является наиболее эффективным инструментом, позволяющим тонко регулировать хелатирующую способность ПК не только за счет введения функциональных групп, но и за счет формирования пространственных структур определенного строения [24–33]. Одним из эффективных способов химической модификации является комплексообразование ПК путем введения в полимерную матрицу биологически активных органических агентов, имеющих сорбционно-активные функциональные группы. При этом наблюдается изменение гидрофильности, заряда макромолекулы полимера, комплексообразующей способности, морфологических и структурных характеристик ПК, что может отражаться на его сорбционных свойствах [34–37].

В связи с этим, целью настоящей работы является изучение сорбционных свойств яблочного пектина, модифицированного ароматическими аминокислотами (*L*-триптофан, *L*-гистидин,

L-фенилаланин) по отношению к ионам Mn^{2+} и установление взаимосвязи структуры биосорбентов с его сорбционной активностью.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Яблочный пектин товарной марки Unipeptine XPP 240 с молекулярной массой 26000 Da и степенью этерифицирования 66%. Ароматические аминокислоты (АК): *L*-фенилаланин (Phe), *L*-гистидин (His), *L*-триптофан (Trp) марки “х.ч.” использовали без дополнительной очистки и высушивали в вакуумном шкафу перед взятием навесок до постоянной массы при 343 К. В качестве источников ионов Mn^{2+} использовали хлористый марганец – $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ марки “ч.д.а.”. В ходе исследования использовалась деионизированная вода.

Пектиновые сорбенты получали согласно [37, 38] комплексообразованием ПК с вышеуказанными аминокислотами в водных растворах при pH ~ 7.0 с образованием модифицированных пектинов (МП) следующих структур, представленных на рис. 1.

Полученные МП анализировали на содержание углерода, водорода и азота на анализаторе марки EUKOEА-3000. Структурно-адсорбционные характеристики МП представлены в табл. 1.

УФ-спектры растворов снимали в кварцевых кюветах на спектрофотометре Shimadzu UV-VIS-NIR 3100 при толщине поглощающего слоя 1 см в области 200–900 нм. ИК-спектры образцов регистрировали на ИК-Фурье-спектрометре Shimadzu IR-Prestige-21 (3600–700 cm^{-1} , таблетки KBr). Диаметры частиц (D) образцов определяли в вазелиновом масле методом лазер-

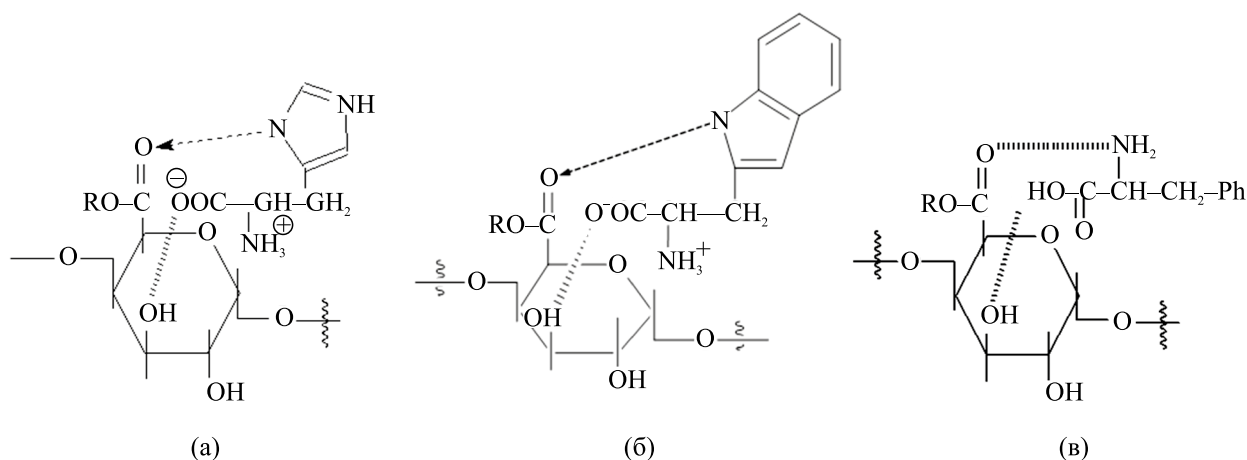


Рис. 1. Структуры перспективных звеньев модифицированных пектинов: ПК-His (А), ПК-Trp (Б), ПК-Phe (В).

Таблица 1. Физико-химические характеристики модифицированных пектинов

Показатель	Полисахаридная матрица			
	ПК	ПК–His	ПК–Trp	ПК–Phe
C _{эксп.} /C _{теор.} , %	40.25/42.11	42.83/44.38	51.43/53.68	52.13/53.45
H _{эксп.} /H _{теор.} , %	5.49/4.86	5.23/5.33	4.91/5.26	5.81/5.75
N _{эксп.} /N _{теор.} , %	–	11.25/11.40	7.29/7.37	5.01/4.02
S _{уд (теор.)} , М ² /г	210.8	278.2	249.2	251.3
Влажность, %	2.3	4.1	3.3	2.1
Свободные СООН-группы, %	7.7	11.7	3.7	4.1
pKa	4.50 ± 0.10	4.46 ± 0.10	4.14 ± 0.10	3.89 ± 0.10
α ²⁰ _D , (град·см ³)/(дм·г)	+180 ± 2	+99 ± 1.	+44 ± 1	+144 ± 2
D, мкм	1.79	0.16	3.46	4.57
lgβ _к	–	4.0	3.8	2.3
λ _{max} , нм, Н ₂ O	210	206	218, 278	249, 254, 260, 266

ного рассеяния на приборе Sald 7101 (Shimadzu). Величину удельного вращения (α²⁰_D) водных растворов соединений (C = 0.1 г/100 мл) измеряли на поляриметре “Perkin-Elmer” (модель 141). Содержание свободных карбоксильных групп и влажность образцов определяли согласно методике [39]. Площадь удельной поверхности рассчитывали согласно [40].

Константу устойчивости (β_к) ПК-АК определяли спектрофотометрическим методом мольных отношений при рН ~ 7.0 [41]. Молярные отношения [ПК]:[АК] варьировали от 50:1 до 1:20. В сериях растворов с постоянной концентрацией АК, равной 1·10^{–4} моль/л, концентрацию ПК изменяли от 1·10^{–5} до 1·10^{–3} моль/л. Ионную силу поддерживали постоянной, равной 0.1 моль/л (NaCl, х.ч.).

По методу мольных отношений [41] спектральные изменения для раствора ПК-АК описываются уравнением:

[АК]₀/(А–А₀)=1/(ε–ε₀)+1/((ε–ε₀)·β_к [ПК]), (1)

где А и А₀– оптические плотности растворов в присутствии и отсутствии ПК; [АК]₀– начальная концентрация соответствующей аминокислоты; ε и ε₀ – молярные экстинкции соответствующего состава; β_к – константа устойчивости; [ПК] – концентрация пектина. Из графика зависимости [АК]₀/(А–А₀) от 1/[ПК] по тангенсу угла наклона находили константу устойчивости модифицированных пектинов.

Константы кислотной диссоциации рK_а (табл. 1) определяли методом потенциометри-

ческого титрования при 25°С раствором 0.5 М NaOH [42]. На титрование брали 2.5 мл 0.01М раствора МП, добавляли 0.5 мл 1н HCl для снижения кислотности среды, ионную силу создавали с помощью 1–2 мл 2М раствора NaCl. Конечный объем титруемой смеси составлял 25 мл раствора. Концентрацию [НА] находили из того, что на титрование брали 2.5 мл 0.01М МП на V = 25 мл. Первоначальная концентрация перед процессом титрования [МП] = 0.001М. В процессе титрования добавляли кратные соотношения щелочи, т.е. 0.05 мл 0.5М NaOH, в результате чего нейтрализуется 0.1 часть исследуемого раствора. Расчет значений констант кислотной диссоциации функциональных групп МП проводили с использованием уравнения Гендерсона–Гассельбаха:

pKa = pH + lg[НА]/[А[–]], (2)

где [НА] – концентрация МП, оставшаяся после добавления каждой кратной порции раствора 0.5 М NaOH; [А[–]] – концентрация иона пектата после нейтрализации ОН-группы в результате титрования добавлением 0.1 части раствора 0.5 М NaOH.

Изучение процесса сорбции ионов Mn²⁺ модифицированными пектинами осуществляли в статических условиях при перемешивании и термостатировании при 298 К и при оптимальном значении рН. Для получения кинетических кривых сорбции в серию пробирок (V = 20 мл) помещали навески сорбента массой

(м) 0.1 г, заливали их 2 мл водного раствора хлорида марганца (II) с начальной концентрацией 0.1 моль/л, доводили объем до 20 мл дистиллированной водой и выдерживали от 15 до 240 минут. Начальная концентрация (C_0) ионов Mn^{2+} составляла 0.01 моль/л. Через каждые 15 минут раствор отделяли от сорбента фильтрованием и определяли в нем текущую концентрацию (C_t) ионов Mn^{2+} спектрофотометрическим методом [43].

Сорбционную емкость (A_t) сорбентов в момент времени t рассчитывали по формуле:

$$A_t = (C_0 - C_t) \cdot V/m. \quad (3)$$

В условиях установившегося равновесия в системе определяли равновесную концентрацию ионов Mn^{2+} в растворе (C_p) и рассчитывали равновесную сорбционную емкость (A_p):

$$A_p = (C_0 - C_p) \cdot V/m. \quad (4)$$

Степень извлечения (α) ионов марганца (II) определяли по формуле:

$$\alpha = (C_0 - C_p) \cdot 100\% / C_0. \quad (5)$$

Сорбционное равновесие в системах “МП – ион Mn^{2+} ” изучали при температуре 298 К в статических условиях методом переменных концентраций. Экспериментально полученные изотермы сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами промоделированы с использованием простых адсорбционных уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха.

Уравнение Ленгмюра используется для описания равновесной изотермы сорбции, которая справедлива для однослойной сорбции с ограниченным количеством идентичных участков и представляется в виде формулы:

$$A = \frac{A^\infty \cdot K_D \cdot C}{1 + K_D \cdot C}, \quad (6)$$

где A^∞ – максимальная сорбционная емкость сорбента (ммоль/г); C – конечная равновесная концентрация Mn^{2+} (ммоль/мл); A – сорбционная емкость сорбента при конечной равновесной концентрации (ммоль/г); K_D – константа распределения, связанная с аффинностью участков связывания (мл/ммоль) и рассматривается как химическое сродство между сорбентом и сорбатом.

Эмпирическое уравнение Фрейндлиха используется для описания сорбции молекул на гетерогенной поверхности:

$$\log A = \log K + \frac{1}{n} \log C, \quad (7)$$

где K и n – константы Фрейндлиха, указывающие на сорбционную способность (ммоль/г) и интенсивность, соответственно. K и n можно определить с помощью линейного графика $\log A$ от $\log C$.

Сродство между ионами металлов (II) и сорбентами оценено с использованием параметра уравнения Ленгмюра K_D по величине безразмерного коэффициента разделения R_L [44]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_D \cdot C_0}, \quad (8)$$

где C_0 – начальная концентрация ионов металла (II) в растворе (ммоль/л).

Исследование влияния температуры на сорбционные свойства МП осуществляли при температурах от 273 К до 333 К и при оптимальном значении pH для каждой сорбционной системы.

Термодинамические параметры сорбции рассчитывали по уравнениям:

$$K_D = \frac{A_{равн}}{C_{равн}}, \quad (9)$$

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R \cdot T}, \quad (10)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \cdot \Delta S^\circ. \quad (11)$$

Уравнение (10) показывает, что в графической форме температурная зависимость $\ln K_D = f(1/T)$ представляет собой прямую, тангенс угла наклона которой позволяет найти $\Delta H^\circ/R$, а отсечение на графике дает $\Delta S^\circ/R$. Изменение свободной энергии Гиббса ΔG° вычисляли по уравнению (11).

Для исследования влияния pH среды на эффективность извлечения ионов Mn^{2+} в серию пробирок помещали навески сорбента по 0.1 г, заливали их 2 мл водного раствора $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ ($C = 10^{-1}$ моль/л) с заданным значением pH в области 1–12 и выдерживали в течение 1 часа при перемешивании и при температуре 298 К. Для каждого опыта использовали свежеприготовленные растворы. Необходимую величину pH

создавали 0.1М НСl и 0.1М NaOH и контролировали по рН-метру “АНИОН 4100”.

Относительная погрешность экспериментов рассчитывалась на основании данных равновесных и кинетических опытов, в которых каждая точка представляет собой среднее значение из трех параллельных опытов. Погрешность эксперимента не превышала 5–7%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура адсорбционного слоя на твердых сорбентах косвенно выражается в форме изотермы сорбции. Экспериментально полученные изотермы сорбции ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами приведены на рис. 2.

Экспериментальные изотермы сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами

обработаны в рамках двух уравнений адсорбции (6, 7) Ленгмюра и Фрейндлиха, наиболее часто используемых исследователями при описании полученных изотерм сорбции ионов различных металлов пектинсодержащими материалами [45].

Значения констант уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для всех сорбционных систем приведены в табл. 2.

Сорбционный процесс оценивали по коэффициенту R_L (табл. 2). Известно, что при $R_L > 1$ условия для процесса сорбции неблагоприятны, при $R_L = 1$ наблюдается линейная зависимость, при $0 < R_L < 1$ условия для сорбции благоприятны, а при $R_L = 0$ процесс сорбции будет протекать необратимо [44]. Из табличных значений R_L видно, что условия проведения сорбционного процесса для всех МП благоприятны. Константа

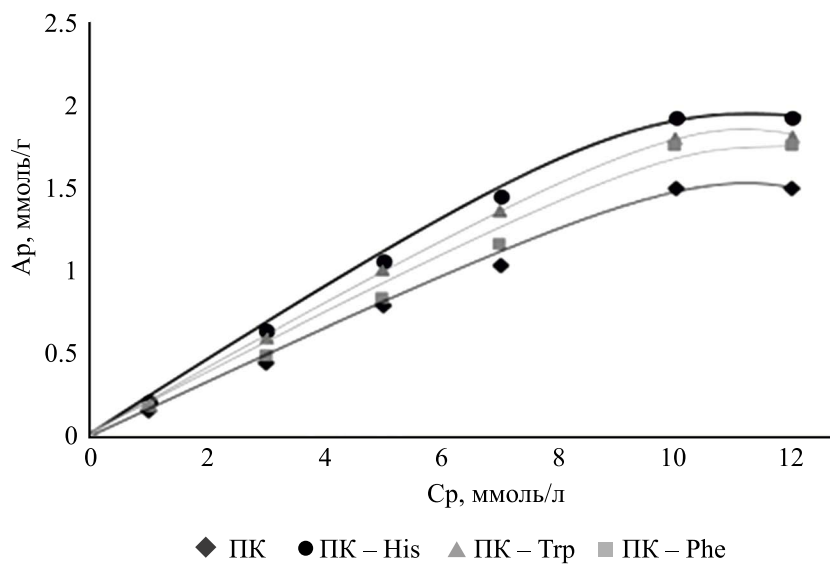


Рис. 2. Изотермы сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами из водного раствора хлорида марганца (II).

Таблица 2. Параметры обработки изотерм сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами по уравнению Ленгмюра и Фрейндлиха

Сорбент	Обработка изотерм по уравнению Ленгмюра				Обработка изотерм по уравнению Фрейндлиха		
	A_{∞} , ммоль/г	K_D , л/ммоль	R_L	R^2	K , ммоль/г	n	R^2
ПК	1.49	0.38	0.995	0.994	0.55	1.02	0.969
ПК–Phe	1.74	0.57	0.994	0.973	0.84	1.44	0.947
ПК–Trp	1.79	0.76	0.992	0.999	0.67	1.58	0.990
ПК–His	1.92	0.88	0.997	0.992	0.69	2.10	0.711

сорбционного равновесия K_D в уравнении Ленгмюра характеризует химическое сродство сорбата к сорбенту. Чем сильнее это взаимодействие, тем больше константа сорбционного равновесия и тем сильнее выражено сродство. Сродство сорбата к сорбенту определяется их свойствами и, следовательно, степень влияния сорбента на величину сорбционной емкости определяется химической природой его поверхности и размером пор. Из полученных результатов видно, что наибольшим сродством к катионам Mn^{2+} обладает система ПК–His, что закономерно для данной системы, обладающей самой большой удельной площадью поверхности, самым меньшим размером частиц и самой большой константой устойчивости (табл. 1).

В уравнении Фрейндлиха количественной мерой сродства сорбата к поверхности сорбента служит параметр K , который отражает относительную сорбционную способность сорбента. Его значения подтверждают, что модификация ПК аминокислотами приводит к увеличению сродства ионов Mn^{2+} к поверхности МП. Значение константы n в уравнении Фрейндлиха больше 1, что свидетельствует о благоприятных условиях, связанных с уменьшением энергии связи сорбент–сорбат по мере заполнения поверхности [46].

Таким образом, как свидетельствуют коэффициенты корреляции (R^2), при 298 К процесс адсорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами наиболее адекватно описывается моделью мономолекулярной адсорбции Ленгмюра.

На рис. 3 приведены интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами. Установлено, что природа сорбента оказывает существенное влияние как на время установления сорбционного равновесия, так и на эффективность сорбции. Быстрее всего (60 мин) сорбционное равновесие устанавливается на системе ПК–Trp, а степень извлечения ионов Mn^{2+} увеличивается в ряду: ПК–His > ПК–Trp > ПК–Phe, который коррелирует со значениями удельной площади поверхности, размерами частиц и константами устойчивости (β_k) МП (табл. 1). При этом величины сорбционной емкости модифицированных пектинов в зависимости от природы аминокислоты составляют 1.74–1.92 ммоль/г, что соответствует степени извлечения 87.0–95.8%. Полученные результаты свидетельствуют о сохранении хороших равновесно-кинетических свойств модифицированных биосорбентов.

Известно, что для представления полной картины механизма поглощения в системе “раствор сорбата – фаза сорбента” также необходимо рассматривать ее при различных условиях, оценка влияния которых позволяет раскрыть особенности равновесия и кинетики всего процесса. Одними из таких факторов являются кислотность среды и температура.

Зависимость степени извлечения ионов Mn^{2+} пектиновыми сорбентами от кислотности водной фазы имеет экстремальный характер с максимумом сорбции в интервале pH 4.0–6.0 в зависимости от структуры введенной в пектин

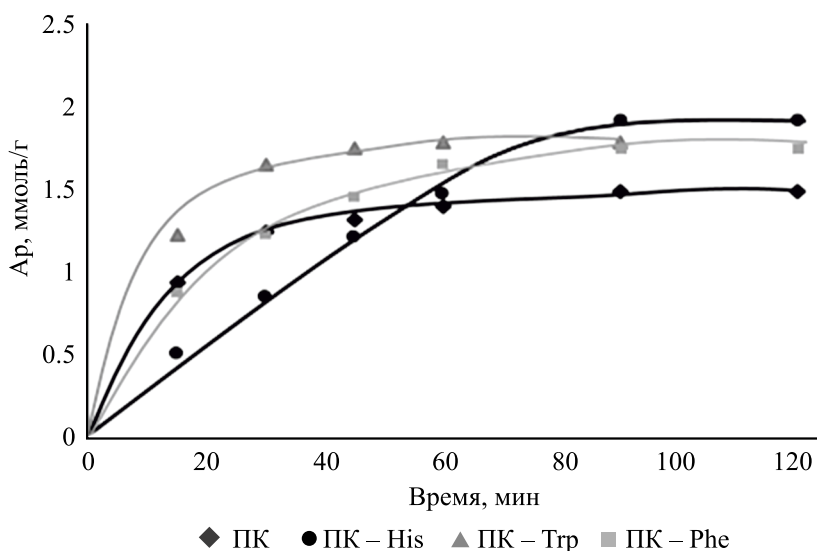


Рис. 3. Интегральные кинетические кривые сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами из водного раствора хлорида марганца (II).

аминокислоты (рис.). Подавление диссоциации кислотных функциональных групп биосорбентов с увеличением кислотности водной фазы ($\text{pH} < 3.0$) препятствует их взаимодействию с катионами Mn^{2+} . Снижение сорбционной емкости при увеличении $\text{pH} > 7.0$ может быть связано с образованием частично гидролизovaných форм в водной фазе и снижением содержания свободных карбоксильных групп в фазе сорбента по мере насыщения его ионами Mn^{2+} .

При увеличении температуры проведения сорбционного процесса в системах “пектиновый сорбент-ион Mn^{2+} ” в интервале от 273 К до 333 К степень извлечения снижается на 63.3–82.9% в зависимости от структуры МП (табл. 3), что может быть обусловлено ослаблением взаимодействия между ионами Mn^{2+} и поверхностью сорбента. Термодинамические параметры сорбции представлены в табл. 3.

В процессе адсорбции молекулы сорбата теряют определенное число степеней свободы и образуют более упорядоченную конфигурацию внутри сорбента, о чем свидетельствуют отрицательные значения ΔS° . Сорбция протекает с понижением свободной энергии, соответственно, изменение энтальпии также должно быть отрицательным, так как энтропия системы уменьшается. Значения ΔH° имеют отрицательные величины, что свидетельствует об экзотермичности процесса сорбции. $\Delta G^\circ < 0$ свидетельствует о смещении равновесия в сторону перехода ионов Mn^{2+} из водной фазы в фазу твердого сорбента.

ИК-спектральный анализ использовали для получения информации о возможном взаимодействии между функциональными группами адсорбента с ионами Mn^{2+} . Можно выделить три спектральные области, в которых наиболее заметно наблюдаются различия в характере и интенсивности полос поглощения (ПП) ис-

Таблица 3. Термодинамические параметры сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами

Сорбент	T, K	α , %	ΔH° , кДж/ моль	ΔS° , Дж/ моль·К	ΔG°_{298} , кДж/ моль
ПК	273	91.8	–24.3	–26.8	–16.4
	293	74.4			
	313	68.3			
	333	60.2			
ПК–His	273	94.9	–42.6	–84.4	–17.0
	293	95.8			
	313	60.1			
	333	31.6			
ПК–Trp	273	90.7	–38.5	–76.2	–15.4
	293	89.3			
	313	21.6			
	333	7.8			
ПК–Phe	273	90.1	–40.1	–79.8	–15.9
	293	87.0			
	313	49.5			
	333	20.9			

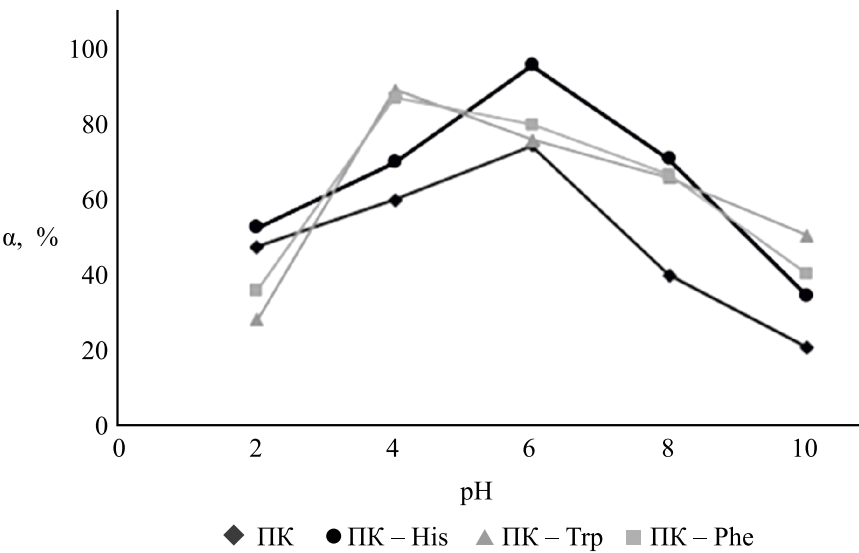


Рис. 4. Зависимость степени извлечения ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами от pH водного раствора.

ходных МП по сравнению с МП после сорбции ионов Mn^{2+} (табл. 4).

Первая область изменений относится к ПП $\nu(-OH)$, ассоциированных водородной связью ($3400-3200\text{ см}^{-1}$). Значительный сдвиг ПП в низкочастотную область в присутствии катионов Mn^{2+} (~ на $10-20\text{ см}^{-1}$) свидетельствует о разрыве или ослаблении водородных связей в результате координации катионов Mn^{2+} с гидроксильными группами МП. Так, известно, что кислородные атомы гидроксигрупп углеводов в области нейтрального и щелочного pH способны связывать металлы с образованием прочных хелатных комплексов [47].

Во второй области ИК-спектров наблюдается уменьшение интенсивности ПП $\nu(C=O)$ в области $1740-1700\text{ см}^{-1}$ и появление асимметричных ($1562-1615\text{ см}^{-1}$) и симметричных

($1409-1494\text{ см}^{-1}$) колебаний ионизированных карбоксилатов.

В третьей из наблюдаемых областей в ИК-спектрах МП- Mn^{2+} происходит изменение ПП $\nu(C-O-C)$ пиранозного цикла ($1008-1103\text{ см}^{-1}$), наблюдается высокочастотный сдвиг, обусловленный образованием связи ионов Mn^{2+} с кислородным атомом пиранозного цикла.

Данные ИК-спектров свидетельствуют о координационном взаимодействии МП с катионами Mn^{2+} не только за счет карбоксильных групп, но и посредством OH - и $C-O-C$ групп полимерной матрицы. Предполагаемые структурные фрагменты систем МП- Mn^{2+} представлены на рис. 5. Следовательно, можно предположить, что основным механизмом процесса сорбции является ионный обмен, сопровождающийся образованием комплексных соединений.

Таблица 4. Волновые числа (см^{-1}) максимумов полос поглощения систем МП- Mn^{2+}

Комплекс	$\nu(OH)$	$\nu(CH)$	$\nu_{as}(COO^-)$	$\nu_s(COO^-)$	$\Delta(COO^-)$	$\nu(C-O-C)$
ПК- Mn^{2+}	3396	2934	1604	1409	195	1020, 1099
ПК-Phe- Mn^{2+}	3372	2930	1602	1417	185	1018, 1095
ПК-His- Mn^{2+}	3138	2930	1600	1411	189	1012, 1099
ПК-Trp- Mn^{2+}	3195	2923	1606	1415	191	1009, 1098

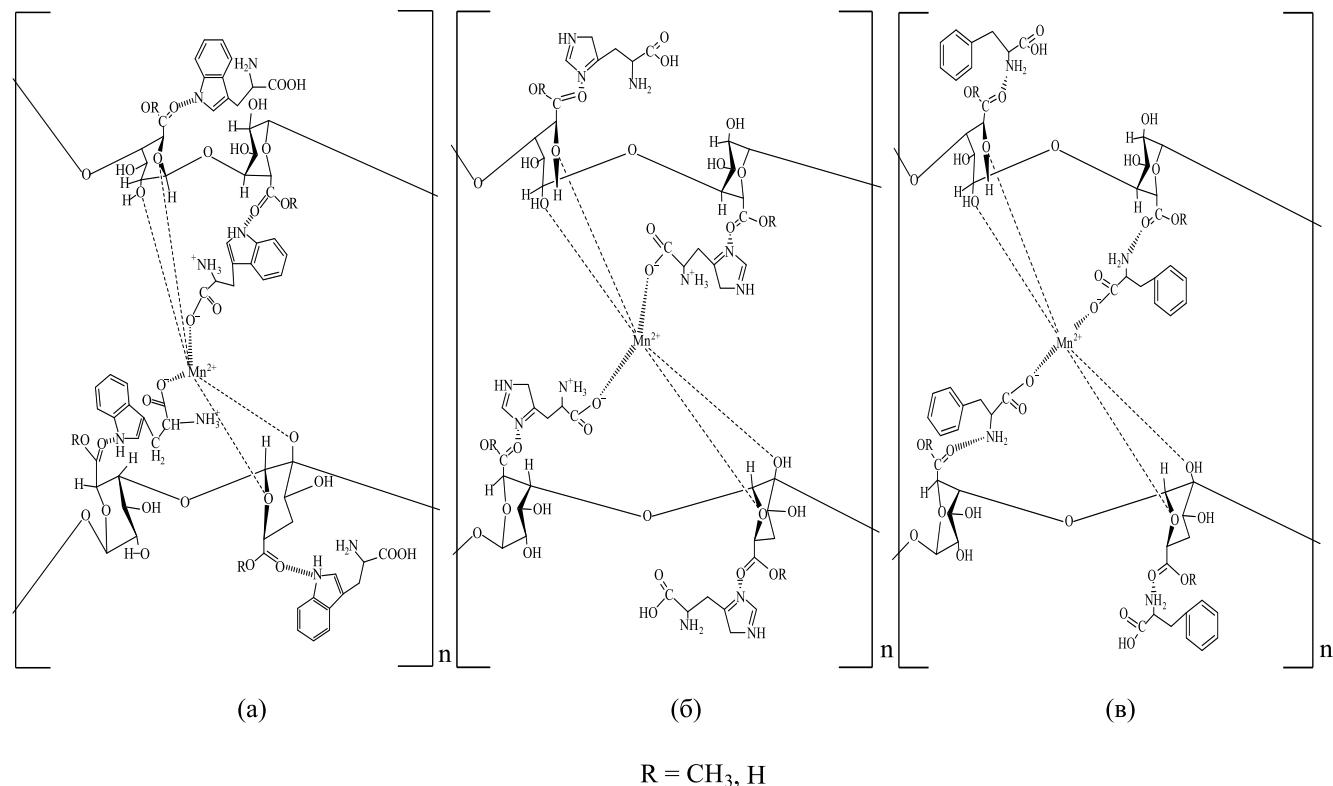


Рис. 5. Структурные фрагменты металлокомплексов ПК-Trp- Mn^{2+} (А), ПК-His- Mn^{2+} (Б), ПК-Phe- Mn^{2+} (В).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, путем модифицирования яблочного пектина ароматическими аминокислотами (*L*-гистидин, *L*-триптофан, *L*-фенилаланин) получены новые биосорбенты, обладающие высокой сорбционной активностью по отношению к ионам Mn^{2+} по сравнению с нативным пектином. Обнаружено, что модифицированные пектины превосходят нативный пектин по сорбционной емкости на 12–20%. Сорбционная активность модифицированных пектинов по отношению к ионам Mn^{2+} увеличивается в ряду: ПК–His > ПК–Trp > ПК–Phe, что коррелирует с изменением удельной площади поверхности, размером частиц и констант устойчивости. Показано, что зависимость величины сорбционной емкости от равновесной концентрации ионов Mn^{2+} подчиняется уравнению Ленгмюра ($R^2 = 0.973–0.999$), что соответствует образованию мономолекулярного сорбционного слоя на поверхности МП. Подобранные оптимальные условия проведения процесса сорбции ионов Mn^{2+} исследуемыми сорбентами, при которых достигаются высокие показатели сорбционной активности (время 60 мин, pH ~4.0–6.0, T = 273 K). Согласно рассчитанным термодинамическим параметрам процесса сорбции ионов Mn^{2+} модифицированными пектинами установлено, что сорбция представляет собой экзотермический процесс, который можно рассматривать как химическую адсорбцию.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Saravanan A., Kumar P.S., Jeevanantham S., et al. // *Chemosphere*. 2021. V. 280. P. 130595.
2. Saha N., Rahman M.S., Ahmed M.B., et al. // *Journal of Environmental Management*. 2017. V. 185. P. 70–78.
3. Калюкова Е.Н., Письменко В.Т., Иванская Н.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2010. Т. 10. № 2. С. 194–200.; Kalyukova E.N., Pismenko V.T., Ivanskaya N.N. // *Sorption and chromatographic processes*. 2010. V. 10. № 2. P. 194–200.
4. Huang C.C. // *Chang Gung Med. J.* 2007. V. 30. P. 385–395.
5. De Bie R.M.A., Gladstone R.M., Strafella A.P., et al. // *Arch. Neurology*. 2007. V. 64. P. 886–889.
6. Vandenbossche M., Jimenez M., Casetta M., et al. // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2015. V. 45. № 15. P. 1644–1704.
7. Li H., Wang Y., Ye M., et al. // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2021. V. 600. P. 752–763.
8. Cataldo S., Villaescusa I. // *Reactive and Functional Polymers*. 2013. V. 73. P. 207–217.
9. O'Connell D.W., Birkinshaw C., O'Dwyer T.F. // *Bio-resource Technology*. 2008. V. 99. P. 6709–6724.
10. Shao Z., Lu J., Ding J., et al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. V. 176. P. 217–225.
11. Wu F.C., Tseng R.L., Juang R.S. // *Journal of Environmental Management*. 2010. V. 91. P. 798–806.
12. Hastuti B., Siswanta D. // *International Conference on Chemistry and Material Science*. 2017. V. 299.
13. Li J., Yang Z., Ding T., et al. // *Carbohydrate Polymers*. 2022. V. 276. P. 118789.
14. Arachchige M.P.M., Mu T., Ma M. // *Chemosphere*. 2021. V. 262. P. 128102.
15. Zhu W., Yang J., Hu D., et al. // *Food Function*. 2021. V. 12. №6. P. 2418–2427.
16. Zhang W., Song J., He Q., et al. // *Journal of Hazardous Materials*. 2020. V. 384. P. 121445.
17. Bok-Badura J., Jakóbi-Kolon A. // *Hydrometallurgy*. 2022. V. 213. P. 105937.
18. Li D., Li J., Dong H., et al. // *International Journal of Biological Macromolecules*. 2021. V. 185. P. 49–65.
19. Kadir W.M., Deresa E.M., Diriba T.F. // *Heliyon*. 2022. V. 8. P. 10654.
20. Nemiwal M., Zhang T.C., Kumar D. // *Carbohydrate Polymer Technologies and Applications*. 2021. V. 2. P. 100164.
21. Maria C., Freitas P., Jane S., et al. // *Coatings*. 2021. V. 11. P. 922.
22. Chen J., Liu W., Liu C., et al. // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2015. V. 55. № 12. P. 1684–1698.
23. Singhal S., Hulle N. // *Applied Food Research*. 2022. V. 2. P. 100215.
24. Bhuyan M., Okabe H., Hidaka Y., et al. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2017. V. 45906.
25. Yamada M., Shiiba S. // *Journal of Applied Polymer Science*. 2015. V. 132. № 24. P. 42056.
26. Zauro S., Vashalakshi B. // *Separation Science and Technology*. 2018. V. 53. № 14. P. 2170–2185.
27. Sivagangi Reddy N., Madhusudana R., Sudha Vani T., et al. // *Desalination and Water Treatment*. 2015. V. 14. P. 1–12.
28. Guo J.J., Zhang J.Y., Yue Y., et al. // *Bulgarian Chemical Communications*. 2014. V. 46. № 4. P. 801–805.
29. Chen J., Liu W., Liu C.-M., et al. // *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*. 2015. V. 55. № 12. P. 1684–1698.
30. Wang X., Li Y., Dai T., et al. // *Carbohydrate Polymers*. 2021. V. 260. P. 117811.
31. Reddy N. S., Rao K. M., Vani T. J. S., et al. // *Desalination and Water Treatment*. 2016. V. 57. № 14. P. 6503–6514.

32. Kupchik L.A., Kartel' N.T., Bogdanov E.S., et al. // Russian Journal of Applied Chemistry. 2006. V. 79. № 3. P. 457–460.
33. Ruihong L., Ya Li, Li Huang, et al. // Carbohydrate Polymers. 2020. V. 234. P. 115911.
34. Mudarisova R.Kh., Sagitova A.F., Kukovinets O.S. // Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces. 2022. V. 58. № 5. P. 927–934.
35. Diao J., Bai F., Wang Y. et al. // Journal of Inorganic Biochemistry. 2019. V. 191. P. 135–142.
36. Bayon B., Castro V., Guillermo R. // Microporous and Mesoporous Materials. 2016. V. 226. P. 71–78.
37. Mudarisova R.Kh., Kukovinets O.S., Kolesov S.V., et al. // Russian Journal of Physical Chemistry A. 2021. V. 95. № 9. P. 1827–1832.
38. Мударисова Р.Х., Вакульская А.А., Куковинец О.С., и др. // Вестник Башкирского университета. 2022. Т. 27. №1. С. 51–56.; Mudarisova R.Kh., Vakulskaya A.A., Kukovinets O.S., et al. // Vestnik Bashkirskogo Universiteta. 2022. V. 27. № 1. P. 51–56.
39. Донченко Л.В. Технология пектинов и пектинопродуктов. М.: ДеЛи, 2000. 256 с.; Donchenko L.V. Tekhnologiya pectinov i pectinoproductov (Technology of pectins and pectin products), Moscow: DeLi, 2000. 256 p.
40. Улитин М.В., Филиппов Д.В., Федорова А.А. Поверхностные явления. Адсорбция: Учебное пособие. / ФГБОУ ВПО Ивановский государственный химико-технологический университет. Иваново. 2014. 206 с.; Ulitin M.V., Filippov D.V., Fedorova A.A. Surface phenomena. Adsorption: Textbook. / Ivanovo State University of Chemical Technology. Ivanovo. 2014. 206 p.
41. Булатов И.П., Калинин М.И. Практическое руководство по фотометрическим методам анализа. Л.: Химия, 1986. 432 с.; Bulatov I.P., Kalinkin M.I. A Practical Guide to Photometric Methods of Analysis. L.: Chemistry, 1986. 432 p.
42. Альберт А., Сержент Е. Константы ионизации кислот и оснований. Москва, Ленинград.: Химия, 1964. 380 с.; Albert A., Sergeant E. Konstanty ionizacii kislot i osnovanii (Ionization constants of acids and bases), Moscow, Leningrad: Chemistry, 1964. 380 p.
43. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2001. 463 с.; Zolotov Yu.A. Osnovy analiticheskoy khimii. Prakticheskoe rukovodstvo (Fundamentals of analytical chemistry. Practical guide), Moscow: Higher School, 2001. 463 p.
44. Кокотов Ю.А., Золотарев П.П., Елкин Г.Э. Теоретические основы ионного обмена: Сложные ионообменные системы. Л.: Химия, 1986. 280 с.; Kokotov Yu.A., Zolotarev P.P., Elkin G.E. Theoretical foundations of ion exchange: Complex and on-exchange systems. L.: Chemistry, 1986. 280 p.
45. Hubbe. M.A., Hasan S.H., Ducoste J.J. // BioResources. 2011. V. 6. № 2. P. 2161–2287.
46. Пимнева Л.А., Лебедева А.А. // Фундаментальные исследования. 2016. № 12-2. С. 329–333.; Pimneva L.A., Lebedeva A.A. // Fundamental research. 2016. №. 12-2. P. 329–333.
47. Alekseev Yu.E., Garnovskii A.D., Zhdanov Yu.A. // Russian Chemical Reviews. 1998. V. 67. № 8. P. 649–669.