

DOI: 10.25205/978-5-4437-1843-9-69

**РАЗРАБОТКА ЭФФЕКТИВНЫХ ЭКОЛОГИЧЕСКИ ЧИСТЫХ СОРБЕНТОВ АНТИБИОТИКОВ
НА ОСНОВЕ ГЛИНИСТЫХ МИНЕРАЛОВ*****DEVELOPMENT OF EFFECTIVE AND ENVIRONMENTALLY FRIENDLY ANTIBIOTIC SORBENTS
BASED ON CLAY MINERALS**

М. М. Герцен, Л. В. Переломов

Тульский государственный педагогический университет им. Л. Н. Толстого

M. M. Gertsen, L. V. Perelomov

Tula State Lev Tolstoy Pedagogical University

✉ mani.gertsen@gmail.com

Аннотация

Изучена адсорбция окситетрациклина бентонитом и каолинитом. Установлено, что модель Ленгмюра и модель Фрейндлиха по коэффициентам корреляции адекватно применимы для описания процесса сорбции данного антибиотика ($R \geq 0,98$). Предельная адсорбция для бентонита составляет $406,8 \pm 0,05 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, а для каолинита — $0,19 \pm 0,05 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Биосенсорным методом доказано отсутствие токсичности исследуемых глинистых минералов по отношению к люминесцентным бактериям.

Abstract

The study investigated the adsorption of oxytetracycline on bentonite and kaolinite. It was found that both the Langmuir and Freundlich models were adequately applicable to describe the sorption process based on correlation coefficients ($R \geq 0.98$). For bentonite, the limiting adsorption was $406.8 \pm 0.05 \text{ mg/g}$, and for kaolinite, it was $0.19 \pm 0.05 \text{ mg/g}$. The biosensor method confirmed the absence of toxicity of these clay minerals towards luminescent bacteria.

Высокая стабильность окситетрациклина делает его устойчивым к деградации, что может привести к потенциальному загрязнению окружающей среды. Основными источниками накопления окситетрациклина в водной и почвенной среде являются сельскохозяйственные и фармацевтические предприятия, а также осадки сточных вод [1]. Высокие концентрации данного антибиотика могут представлять угрозу как для экосистем, так и для здоровья человека. Поэтому изучение экологического поведения окситетрациклина в водных и почвенных условиях является актуальной задачей. Глинистые минералы обладают коллоидной структурой, малым размером частиц, высокой удельной поверхностью и собственным электрическим зарядом, что делает их перспективными сорбентами для органотоксикантов, таких как антибиотики [2]. Целью исследования являлось изучение адсорбции окситетрациклина глинистыми минералами (бентонита и каолинита) и оценка их токсического действия по отношению к люминесцентным бактериям. В работе использовали каолинит мокрой обработки (ОАО «Веско», Донецкая область). Состав оксидов: Al_2O_3 — 31,92 %, Fe_2O_3 — 0,91 %, TiO_2 — 1,59 %. Удельная поверхность по метиленовому синему — $12 \text{ м}^2/\text{г}$. Моноионная натриевая форма бентонита (BentoGroupMinerals, Москва). Состав оксидов: SiO_2 — 58,3 %, Al_2O_3 — 14,3 %, Fe_2O_3 — 4,4 %, MgO — 3,6 %, Na_2O — 2,3 %, K_2O — 1,2 %, CaO — 2,1 %. Емкость катионного обмена минерала — $105 \text{ мг-экв}/100 \text{ г}$. Рабочие концентрации антибиотика для анализа сорбционной емкости сорбента: 0,3–15 ммоль/л. Содержание окситетрациклина определяли методом ВЭЖХ [3]. Полученные данные аппроксимировали моделью Ленгмюра и Фрейндлиха (см. таблицу).

Высокие коэффициенты детерминации свидетельствуют о том, что данные модели подходят для описания процесса сорбции окситетрациклина бентонитовыми и каолинитовыми глинами. Значение константы Ленгмюра для бентонита составляет $0,0068 \pm 0,0003 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1}$, а для каолинита — $0,0004 \pm 0,00002 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1}$. Эти значения указывают на прочную связь антибиотика с сорбирующей поверхностью обеих глин. Расчетное предельное значение адсорбции для бентонита составляет $406,8 \pm 0,05 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$, а для каолинита — $0,19 \pm 0,05 \text{ мг} \cdot \text{г}^{-1}$. Параметр K_f , характеризующий емкость сорбента, имеет максимальное значение: $11,41 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1}$ для бентонита и $0,19 \text{ л} \cdot \text{мг}^{-1}$ для каолинита. Безразмерный параметр $1/n$ позволяет оценить энергетическую неоднородность реакционных центров на сорбирующей поверхности и составляет 0,56 для бентонита и 0,88 для каолинита. Полученные значения свидетельствуют об относительно однородной поверхности сорбента для поглощения антибиотиков.

* Исследование выполнено в рамках проекта Российского научного фонда № 25-17-20037, проводимого совместно с органами власти субъекта Российской Федерации (Тульская область).

© М. М. Герцен, Л. В. Переломов, 2025

Параметры адсорбции тетрациклина глинистыми минералами

Модель Ленгмюра			
Сорбент	R	A_{∞} , мг/г	K_L , л/мг
Бентонит	0,98	406,8	0,0068
Каолинит	0,99	334,4	0,0004
Модель Фрейндлиха			
Сорбент	R	K_F , л/мг	1/n
Бентонит	0,99	11,41	0,5612
Каолинит	0,98	0,19	0,8813

Для анализируемых глин были последовательно проведены измерения на токсичность водных вытяжек (соотношение твердой и жидкой фазы 1 : 10) из трех пар образцов («контрольный/экспериментальный») биосенсором тест-системы «Эколюм» [4]. Токсичность образца оценивали по относительной разнице в интенсивности биолюминесценции контрольного и экспериментального образцов и расчету индекса токсичности (T) по формуле

$$T = \frac{I_k - I_o}{I_k} \cdot 100\%,$$

где I_k — интенсивность люминесценции контрольного образца бактерий, I_o — интенсивность люминесценции бактерий после добавления водной вытяжки исследуемого образца. При индексе токсичности свыше 20 % образец считают токсичным, 50 % — высокотоксичным. Установлено, что ни бентонит (T , % = 0), ни каолинит (T , % = 0) не обладают токсичностью по отношению к люминесцентным бактериям и могут использоваться в качестве экологически чистых сорбентов антибиотиков.

Литература

1. Harja M., Ciobanu G. Studies on adsorption of oxytetracycline from aqueous solutions onto hydroxyapatite // Science of The Total Environment. 2018. Vol. 628–629. P. 36–43.
2. Perelomov L., Gertsen M., Mandzhieva S. et al. Adsorption of Antibiotics by Natural Clay Minerals // Minerals. 2025. Vol. 15 (7). P. 733.
3. Thiele-Bruhn S., Seibicke T., Schulten R.-H., Leinweber P. Sorption of sulfonamide pharmaceutical antibiotics on whole soils and particle-size fractions // Journal of Environmental Quality. 2004. Vol. 33 (4). P. 1331–1342.
4. Kharkova A., Arlyapov V., Medvedeva A. et al. Mediator Microbial Biosensor Analyzers for Rapid Determination of Surface Water Toxicity // Sensors. 2022. Vol. 22 (21). P. 8522.