DOI: https://doi.org/10.17816/humeco691717 EDN: SZREJX

Использование некоторых полимеров природного происхождения для снижения токсического воздействия ионов свинца на биологические объекты

Е.А. Айвазова, Т.А. Корельская, Е.А. Журавлёва, Н.А. Онохина, Н.А. Зубова, Л.В. Майер

Северный государственный медицинский университет, Архангельск, Россия

АННОТАЦИЯ

Обоснование. Широкое применение соединений свинца в электротехнике, производстве красителей, инсектицидов, в производстве и использовании боеприпасов привело к его отрицательному влиянию на окружающую среду и организм человека. Повышение содержания свинца происходит при ведении боевых действий, что актуально в настоящее время, так как он используется в боеприпасах. При взрывах или выстрелах боеприпасы высвобождают свинец в виде частиц и паров, которые могут загрязнять воду, почву и воздух, попадать в верхние дыхательные пути человека. В настоящее время существует значительное количество эко- и энтеросорбентов, однако основой последних являются в основном диоксид кремния, лигнин, смектиты и пр. Данные субстанции не всегда эффективны в отношении именно тяжёлых металлов. В результате остро стоят вопросы о связывании поллютантов в малоподвижные формы и выведении их из геохимических потоков, а также вопросы о профилактических и лечебных мероприятиях с целью детоксикации организма людей, проживающих или работающих в условиях негативных техногенных воздействий.

Цель исследования. Анализ сорбционной активности гуминовых кислот и размельчённых рогов северного оленя и их сравнительная оценка с известными энтеросорбентами в отношении ионов свинца при pH 3.

Методы. Объектами исследования выбраны образцы биополимеров (гуминовые кислоты и ткань рогов северного оленя). В качестве стандартных образцов-энтеросорбентов определены кремния диоксид коллоидный (Полисорб®) и лигнин гидролизный (Фильтрум-СТИ®). В исследовании применяли методы прямой потенциометрии и инфракрасной спектроскопии.

Результаты. Сорбенты, полученные из природного сырья (гуминовые кислоты и костная ткань рогов северного оленя), проявляют достаточно высокую сорбционную активность по отношению к ионам свинца и прочность их связывания согласно расчётным значениям константы сорбционной ёмкости и коэффициента связывающей ёмкости соответственно. Костная ткань рогов северного оленя имеет более высокие значения коэффициентов сродства сорбента к сорбату и скорости поглощения ионов Pb^{2+} по сравнению с другими сорбентами. Записанные инфракрасные спектры образцов биополимеров имеют качественно сходные пики поглощения, однако количественно содержание функциональных групп в их молекулах отличается.

Заключение. Изученные биополимеры (гуминовые кислоты и костная ткань рогов северного оленя) проявляют высокие сорбционные свойства по отношению к ионам свинца, значительно превосходящие таковые у энтеросорбентов, уже имеющихся на фармацевтическом рынке. Реализация высоких сорбционных характеристик изученных природных биополимеров и возможность их участия в связывании ионов тяжёлых металлов посредством хелатирования, вероятно, обусловлена особенностями их структурно-функционального строения.

Ключевые слова: рога северных оленей; гуминовые кислоты; сорбционная способность; тяжёлые металлы; энтеросорбенты.

Как цитировать:
Айвазова Е.А., Корельская Т.А., Журавлёва Е.А., Онохина Н.А., Зубова Н.А., Майер Л.В. Использование некоторых полимеров природного происхождения для снижения токсического воздействия ионов свинца на биологические объекты // Экология человека. 2025. Т. 32, № 11. С. 799–810. DOI: 10.17816/humeco691717 EDN: SZREJX

Рукопись поступила: 30.09.2025 **Рукопись одобрена:** 05.11.2025 **Опубликована online:** 25.11.2025

ЭКО • ВЕКТОР

Распространяется на условиях лицензии CC BY-NC-ND 4.0 International
© Эко-Вектор, 2025

DOI: https://doi.org/10.17816/humeco691717 EDN: SZREJX

Use of Certain Natural Polymers to Reduce the Toxic Effects of Lead Ions on Biological Objects

Elena A. Aivazova, Tatiana A. Korelskaya, Ekaterina A. Zhuravleva, Natalia A. Onokhina, Natalya A. Zubova, Luidmila V. Mayer

North State Medical University, Arkhangelsk, Russia

ABSTRACT

BACKGROUND: The wide use of lead compounds in electrical engineering, dye production, insecticides, and in the manufacture and use of ammunition has led to its negative impact on the environment and the human body. Lead levels increase as a result of military operations, which is relevant today, because of its use in ammunition. During explosions or shots, ammunition releases lead as particles and vapor that can contaminate water, soil, and air, entering the upper respiratory tract of humans. Although there are currently a significant number of eco- and enterosorbents, most of the latter are based primarily on silicon dioxide, lignin, smectites, etc. These materials are not always specifically effective against heavy metals. Consequently, there is an urgent need to address two key challenges: immobilizing pollutants to remove them from geochemical flows, and developing preventive and therapeutic measures to detoxify individuals living or working in areas with adverse industrial exposure.

AIM: This work aimed to analyze and comparatively evaluate the sorption activity of humic acids and ground reindeer antlers with known enterosorbents against lead ions at pH 3.

METHODS: Biopolymer samples (humic acids and reindeer antler tissue) were selected as study objects. Colloidal silicon dioxide (Polysorbâ) and hydrolyzed lignin (Filtrum-STIâ) were used as standard reference enterosorbents. Direct potentiometry and infrared spectroscopy were used in the study.

RESULTS: Sorbents derived from natural raw materials (humic acids and reindeer antler tissue) demonstrated sufficiently high sorption activity toward lead ions and strength of binding according to the calculated sorption capacity constant and binding capacity coefficient, respectively. The bone tissue of reindeer antlers exhibited higher values of sorbent–sorbate affinity coefficients and Pb^{2+} absorption rate compared with other sorbents. The recorded infrared spectra of biopolymer samples had qualitatively similar absorption peaks; however, the quantitative content of functional groups within their molecules differed.

CONCLUSION: The studied biopolymers (humic acids and reindeer antler tissue) exhibit high sorption properties toward lead ions, significantly exceeding those of enterosorbents already available on the pharmaceutical market. The implementation of high sorption characteristics of the examined natural biopolymers and their ability to participate in heavy metal ion binding through chelation likely relates to the features of their structural-functional organization.

Keywords: reindeer antlers; humic acids; sorption capacity; heavy metals; enterosorbents.

To cite this article:
Aivazova EA, Korelskaya TA, Zhuravleva EA, Onokhina NA, Zubova NA, Mayer LV. Use of Certain Natural Polymers to Reduce the Toxic Effects of Lead Ions on Biological Objects. *Ekologiya cheloveka (Human Ecology).* 2025;32(11):799–810. DOI: 10.17816/humeco691717 EDN: SZREJX

Received: 30.09.2025 **Accepted:** 05.11.2025 **Published online:** 25.11.2025

ECO•VECTOR

The article can be used under the CC BY-NC-ND 4.0 International License
© Eco-Vector, 2025

DOI: https://doi.org/10.17816/humeco691717 EDN: SZREJX

利用天然来源部分高分子材料降低铅离子对生物体的毒性作用

Elena A. Aivazova, Tatiana A. Korelskaya, Ekaterina A. Zhuravleva, Natalia A. Onokhina, Natalya A. Zubova, Luidmila V. Mayer

North State Medical University, Arkhangelsk, Russia

摘要

论证。铅化合物广泛用于电工材料、染料、杀虫剂及弹药的生产和使用，导致其对环境与人体产生显著负面影响。在现代武装冲突条件下，由于铅在弹药中大量使用，其环境积累问题尤为突出。爆炸或发射时铅以颗粒和蒸汽形式释放，可污染水、土壤和空气，并进入人体上呼吸道。尽管目前已有多种生态吸附剂和肠道吸附剂，但肠道吸附剂主要以二氧化硅、木质素、蒙脱石等为基础。然而，这些物质在针对重金属时的吸附效果并不总是理想。因此，亟需解决如何将污染物固定为低迁移性形态并排除出地球化学循环；同时，还需要制定预防性和治疗性措施，以实现对长期处于不利技术暴露环境人群的解毒与保护。

目的。在pH 3条件下，分析腐殖酸与驯鹿鹿角粉碎组织对铅离子的吸附能力，并与已知肠道吸附剂进行比较。

方法。研究材料为天然生物高分子（腐殖酸与驯鹿鹿角骨组织）。对照吸附剂为胶体二氧化硅（Polysorbâ）与水解木质素（Filtrum-STIâ）。检测采用直接电位法和红外光谱分析。

结果。天然生物原料吸附剂（腐殖酸与驯鹿鹿角骨组织）对 铅离子表现出较高的吸附活性，其结合强度通过吸附容量常数和结合容量系数得到证实。相较于其他吸附剂，驯鹿鹿角骨组织具有更高的吸附亲和力与Pb^{2+}吸收速率。两类生物高分子的红外光谱吸收峰具有定性一致性，但其官能团含量在定量上存在差别。

结论。研究的生物高分子材料（腐殖酸与驯鹿鹿角骨组织）对铅离子表现出显著的吸附能力，明显优于目前药品市场中已上市的肠道吸附剂。研究表明，这些天然生物高分子之所以能够表现出较高的吸附性能，并可通过螯合作用参与重金属离子的结合，可能与其独特的结构-功能特性有关。

关键词：驯鹿鹿角；腐殖酸；吸附性能；重金属；肠道吸附剂。

引用本文：
Aivazova EA, Korelskaya TA, Zhuravleva EA, Onokhina NA, Zubova NA, Mayer LV. 利用天然来源部分高分子材料降低铅离子对生物体的毒性作用. *Ekologiya cheloveka (Human Ecology).* 2025;32(11):799–810. DOI: 10.17816/humeco691717 EDN: SZREJX

收到: 30.09.2025 **接受:** 05.11.2025 **发布日期:** 25.11.2025

ECO•VECTOR
The article can be used under the CC BY-NC-ND 4.0 International License
© Eco-Vector, 2025

ОБОСНОВАНИЕ

Современная фармацевтическая промышленность поставляет огромное количество разнообразных энтеросорбентов, которые используются для связывания токсинов и других веществ в желудочно-кишечном тракте, однако из-за возможности проявления ряда побочных реакций при их длительном применении встаёт вопрос о высокоэффективных сорбентах нового поколения. Перспективным направлением является разработка препаратов на основе природного сырья (например, торфа, костной ткани размельчённых рогов северного оленя), что выгодно и с точки зрения его рационального использования.

Способность биополимеров природного происхождения к дезактивации различных поллютантов, в том числе и тяжёлых металлов, в малоподвижные, трудно диссоциируемые соединения обусловлена главным образом наличием в их составе молекул большого количества кислородосодержащих функциональных групп. Наличие полярных группировок увеличивает способность таких соединений выступать в роли сорбентов, что становится возможным в результате ионных взаимодействий. Электроотрицательные гетероатомы, входящие в состав таких фрагментов, являются одновременно и мягкими основаниями, проявляя высокое сродство к ионам тяжёлых металлов большого размера и участвуя в связывании последних посредством донорно-акцепторных взаимодействий. Именно поэтому необходимо рассмотреть возможности использования биополимеров, выделенных из природных объектов, в процессах сорбции и дезактивации тяжёлых металлов, применения их для контроля геохимических потоков последних в окружающей среде.

Экосистемы Крайнего Севера и Арктики формируются под влиянием мерзлотных процессов, поэтому они очень чувствительны к действию загрязняющих веществ. Суровые климатические условия и техногенное влияние на жизнедеятельность населения значительно снижают защитные функции организма в целом. Следовательно, изучение структурно-функционального состава биополимеров природного происхождения и их способности проявлять сорбционные свойства в отношении тяжёлых металлов определяет важность и актуальность таких исследований.

Кроме того, из-за высокой чувствительности окружающей среды Крайнего Севера и Арктики к техногенным загрязнителям необходимо искать источники недорогого и возобновляемого сырья, которое можно было бы использовать в том числе в качестве основы для разработки эффективных энтеросорбентов. В качестве сырья предлагается использовать торф, имеющий в своём составе гуминовые кислоты (ГК), способные связывать тяжёлые металлы, а также размельчённые рога крупного рогатого скота (например, северного оленя).

Цель исследования. Оценка и сравнение сорбционной активности ГК и размельчённых рогов северного оленя с известными энтеросорбентами в отношении ионов свинца при pH 3.

МЕТОДЫ

Дизайн исследования

Экспериментальная работа на основе количественной оценки сорбционных характеристик различных объектов.

Объекты исследования

Выбор объектов исследования регламентировался в первую очередь изучением биополимеров, выделение которых возможно из возобновляемого природного сырья. В качестве таковых были определены ГК и костная ткань рогов северного оленя.

Исследовали ГК, выделенные из верхового торфа болот Архангельской агломерации. ГК — это нерегулярные полимеры, содержащие ароматическую конденсированную часть и связанную с ней периферическую алифатическую часть. Во всём объёме присутствуют различные функциональные группы и сопряжённые с кратными связями фрагменты. Препараты ГК были выделены по известной методике М.М. Кононовой и Н.П. Бельчиковой [1]. Метод основан на извлечении из почвы смеси ГК щелочным раствором пирофосфата натрия с последующим осаждением ГК раствором серной кислоты путём доведения pH раствора до 2. Также исследовали костную ткань рогов северного оленя, измельченные образцы которой были предоставлены ООО «Северный олень» (Нарьян-Мар). Органическая часть костной ткани в основном представлена коллагеном, неколлагеновыми белками (остеонектином, остеокальцином, протеогликанами и др.) и гликозаминогликанами (хондроитинсульфатом, кератансульфатом).

В качестве стандартных образцов для составления сравнительной количественной характеристики сорбционной способности выбранных объектов в отношении ионов свинца были выбраны кремния диоксид коллоидный и лигнин гидролизный.

Методика исследования

Для оценки сорбционных свойств исследуемых материалов брали образцы весом 0,100±0,001 г, помещали их в конические колбы с притёртыми пробками и добавляли в каждую по 40 мл стандартных растворов с начальными концентрациями в диапазоне от 2 до 400 мкг Pb^{2+}/мл. Для приготовления модельных растворов использовали нитрат свинца. Хлорид свинца малорастворим и не пригоден для эксперимента в силу невозможности приготовления растворов на его основе, ацетат свинца очень быстро гидролизуется, так как образован слабым основанием и слабой кислотой. Затем колбы встряхивали с небольшой интенсивностью в течение 40 мин.

DOI: https://doi.org/10.17816/humeco691717

После завершения процесса содержимое колб подвергали фильтрации. Измерение равновесной концентрации Pb^{2+} в растворе осуществляли потенциометрическим способом с использованием иономера «Эксперт-001» и ионоселективного электрода «ЭЛИС-131(Pb)», поддерживая значение pH равным 3. При измерениях использовали внешний электролитический мостик, заполненный раствором 1M KNO_3. Для предотвращения нарушения работоспособности электрода сравнения в результате засорения электролитического ключа и искажения результатов электрод сравнения заполняется насыщенным раствором KCl, взаимодействующим с растворами солей свинца с образованием малорастворимого соединения $PbCl_2$.

Указанный уровень pH выбран для модельных растворов с целью имитации кислотности, близкой к характеристикам желудочного сока.

Величину адсорбции (сорбционной ёмкости; мг Pb^{2+}/г сорбента) рассчитывали по формуле:

$$Г=\frac{(C_0-C_p)\times V}{q},$$

где C_0, C_p — исходная и равновесная концентрация Pb^{2+} (мкг/мл), V — объём раствора (л), q — масса навески сорбента (г).

Для изучения процесса сорбции образцы ГК и костной ткани, полученной из рогов северного оленя, анализировали с применением инфракрасной (ИК) спектроскопии. Количественный анализ ИК-спектров биополимеров осуществляли посредством вычисления соотношений оптических плотностей полос поглощения, характерных для кислородсодержащих функциональных групп. В частности, определяли отношения оптических плотностей гидроксильных групп (-OH) и эфирных связей в областях 3400 $см^{-1}$, 1220 $см^{-1}$ и 1450 $см^{-1}$, карбоксильных групп (-COOH) в области 1520 $см^{-1}$ к оптическим плотностям полос поглощения, соответствующих ароматическим полисопряжённым структурам при 1610 $см^{-1}$ и алифатическим радикалам при 2920 $см^{-1}$.

Статистические методы

Для статистической обработки результатов эксперимента по исследованию сорбционных свойств изучаемых веществ использовали метод наименьших квадратов, который позволяет определить параметры сорбции по моделям сорбционных равновесий Лэнгмюра и Фрейндлиха [2], и рассчитали линейные коэффициенты корреляции (R^2) для каждого образца. Это позволяет проверить значимость полученных уравнений регрессии. Статистический анализ данных осуществляли с помощью программного пакета Microsoft Office for Windows, Excel, версия 2016. Из значений углов наклона и точек пересечения прямых линий, построенных в соответствующих координатах линейных уравнений, вычислили параметры, характеризующие сорбцию [3, 4]: $Г_{ПР}$, β, а также KF и n.

РЕЗУЛЬТАТЫ

В ходе исследования на предмет проявления свинецсвязывающей способности были исследованы образцы четырёх типов сорбентов, два из которых широко известны на фармацевтическом рынке (кремния диоксид коллоидный и лигнин гидролизный), а два образца — полимеры природного происхождения (ГК и костная ткань рогов северного оленя). На основе экспериментальных данных, полученных с использованием метода прямой потенциометрии, рассчитали показатели, количественно характеризующие аффинитет изученных субстанций, при равновесных концентрациях (C_p) ионов Pb^{2+} в модельных растворах. Соответствующие количественные зависимости $Г=f(C_pPb^{2+})$ в мг/л представлены на рис. 1.

Результаты исследования особенностей структурно-функционального состава полимерных молекул ГК и костной ткани рогов северного оленя получены в виде ИК-спектров поглощения (рис. 2, 3).

Основная задача данного исследования заключается в определении сорбционных свойств ткани рогов северного оленя и ГК, полученных из торфяных залежей приарктической зоны, в отношении ионов свинца. Кроме того, предполагается обосновать возможность применения этих материалов не только в качестве источника питательных веществ, но и как действенного и экономичного энтеросорбента для выведения токсичных веществ из организма.

По результатам анализа (рис. 1) можно сделать вывод, что сорбционные характеристики исследованных биополимеров заметно отличаются от характеристик известных на фармацевтическом рынке кремния диоксида коллоидного и лигнина гидролизного, а по ряду сорбционных показателей превосходят их.

Кривые сорбции кремния диоксида коллоидного и лигнина гидролизного характеризуются L-типом по классификации Джайлса. Изотерма L-формы часто используется

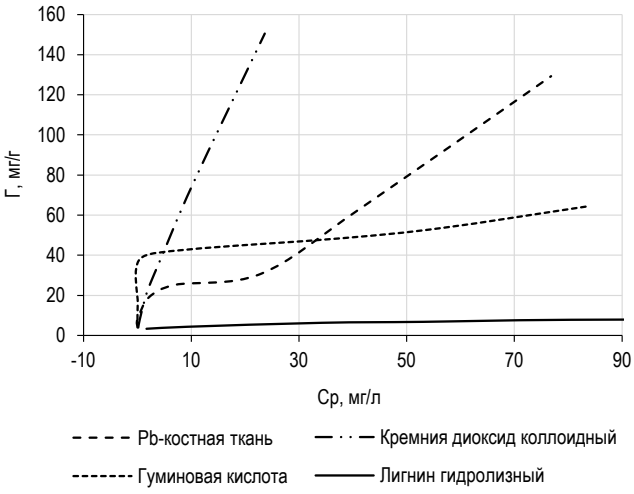

Рис. 1. Изотермы адсорбции ионов Pb^{2+} исследованными образцами.
Fig. 1. Adsorption isotherms of Pb2+ ions for the tested samples: HA, humic acid.

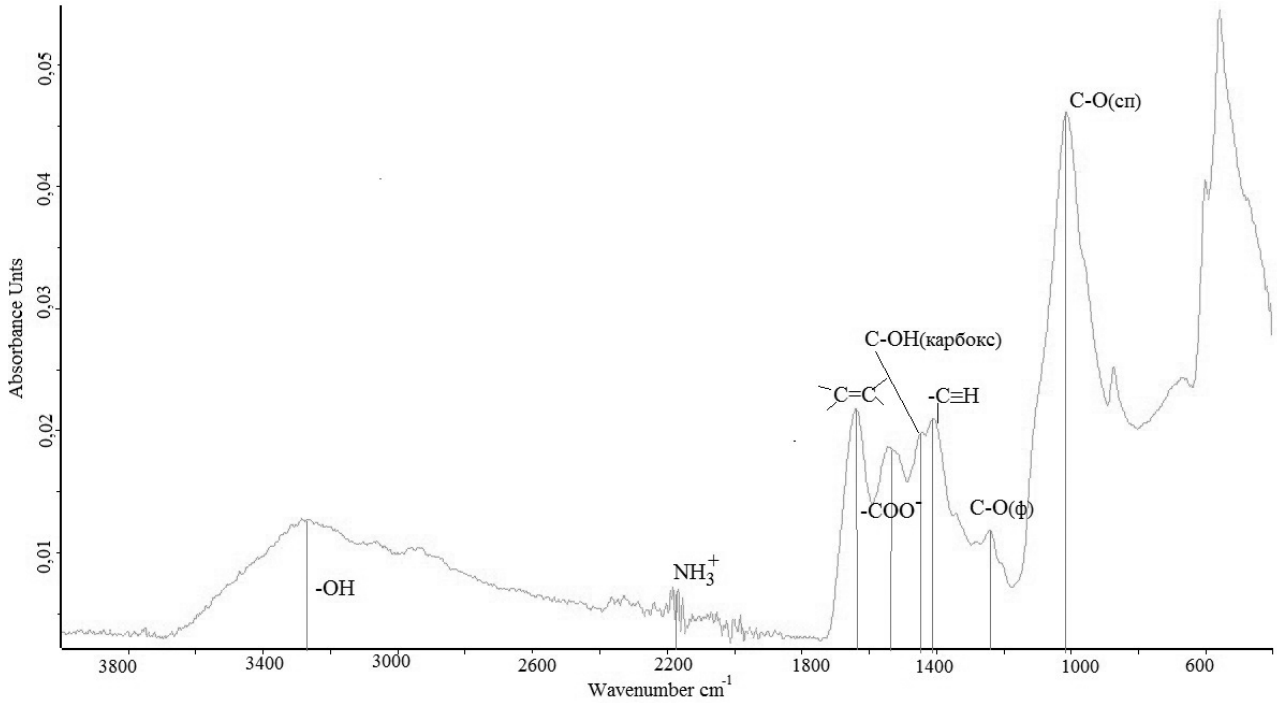

Рис. 2. Инфракрасный спектр костной ткани рогов северного оленя.
Fig. 2. Infrared spectrum of the reindeer antler tissue.

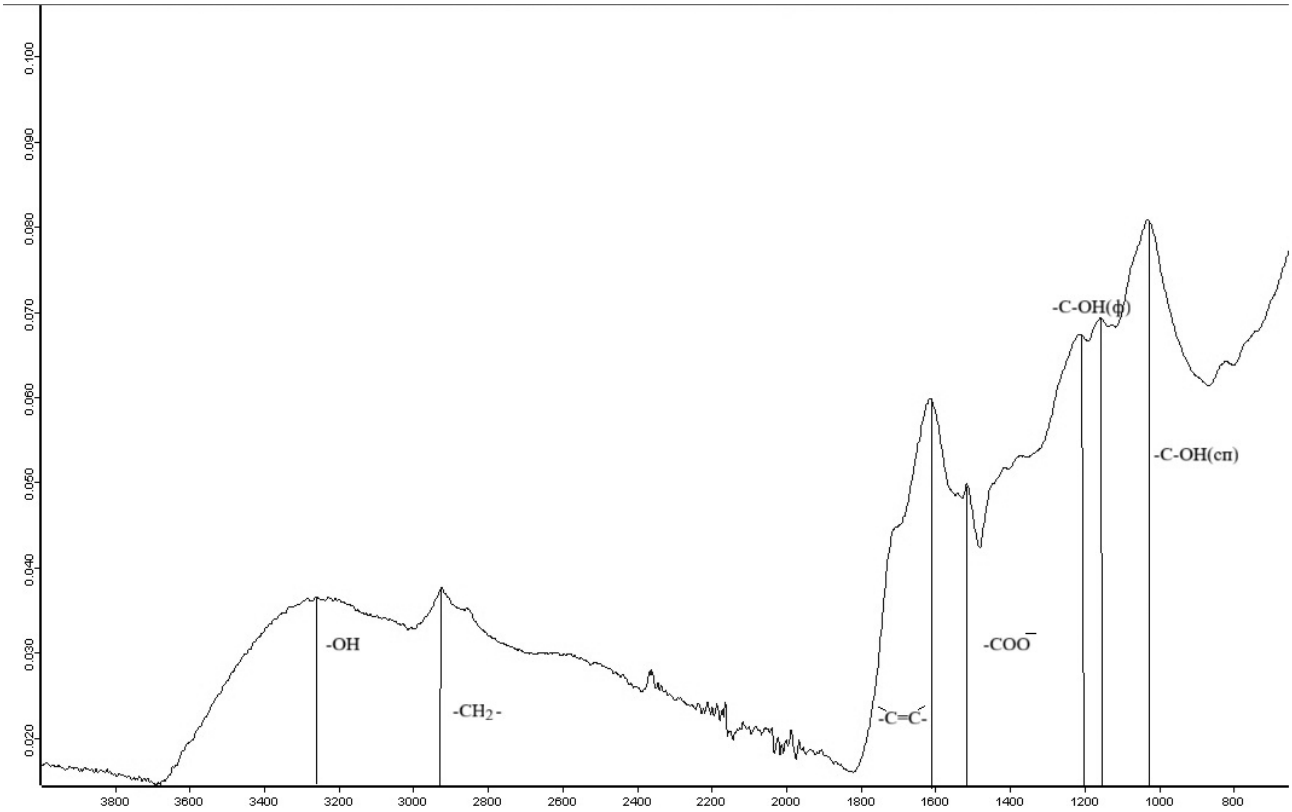

Рис. 3. Инфракрасный спектр гуминовой кислоты.
Fig. 3. Infrared spectrum of humic acid.

для описания результатов экспериментов по адсорбции, указывая на высокое химическое взаимодействие адсорбата с поверхностью адсорбента при низких концентрациях. Такой тип изотерм адсорбции присущ в основном микропористым образцам с относительно небольшой внешней поверхностью. По мере заполнения сорбционных центров количество незаполненных позиций уменьшается, что приводит к уменьшению адсорбированного

вещества. При этом кривые сорбции ГК и костной ткани рогов северного оленя более подходят под S-форму. Такая S-сорбционная кривая характерна для мультимолекулярной адсорбции непористыми или макропористыми адсорбентами с диаметром пор выше 50 нм. Начальные выпуклые участки изотерм адсорбции данных образцов указывают на присутствие в них, наряду с макропорами, некоторого объёма микропор. Более крутой подъём сорбционной кривой ГК по сравнению с изотермой адсорбции костной ткани указывает на больший вклад микропористости в структуре этого сорбента. Микропоры размером менее 2 нм обусловливают уникальный характер адсорбционных процессов. В отличие от обычной адсорбции, когда молекулы вещества закрепляются на поверхности, здесь адсорбция происходит во всём объёме поры. Близость стенок микропоры приводит к значительному усилению взаимодействия между адсорбированным веществом и материалом адсорбента. Этот эффект возникает из-за суммирования и частичного перекрытия сил притяжения, исходящих от стенок поры, что создаёт энергетически выгодные условия для адсорбируемых молекул. В микропорах благодаря близости стенок пор потенциал взаимодействия с адсорбированными молекулами значительно больше, чем в более широких порах, и величина адсорбции соответственно также больше, на что указывают расчётные значения сорбционных коэффициентов, полученных из линеаризованных изотерм адсорбции Лэнгмюра и Фрейндлиха (рис. 4, 5).

S-образная изотерма костной ткани рогов северного оленя обладает участком с малым углом наклона кривой в области низких концентраций; с увеличением равновесной концентрации угол увеличивается. При низких концентрациях большая часть ионов металла остаётся в растворе в виде растворимых комплексов. Когда содержание металла возрастает, его адсорбция на поверхности твёрдого вещества в системе значительно усиливается.

ГК и костная ткань рогов северных оленей демонстрируют значительную способность связывать свинец. Это подтверждается высокими показателями константы сорбционной ёмкости, которые сравнимы с аналогичными показателями для кремния диоксида коллоидного и лигнина гидролизного (табл. 1).

Определённые значения связующей способности Kf свидетельствуют о высокой степени взаимодействия ионов Pb^{2+} с ГК и костной структурой рогов северного оленя. Установленные величины коэффициента β, отражающего степень притяжения сорбентов к Pb^{2+}, демонстрируют явное преимущество образцов костной ткани по данной характеристике в сравнении с другими исследованными

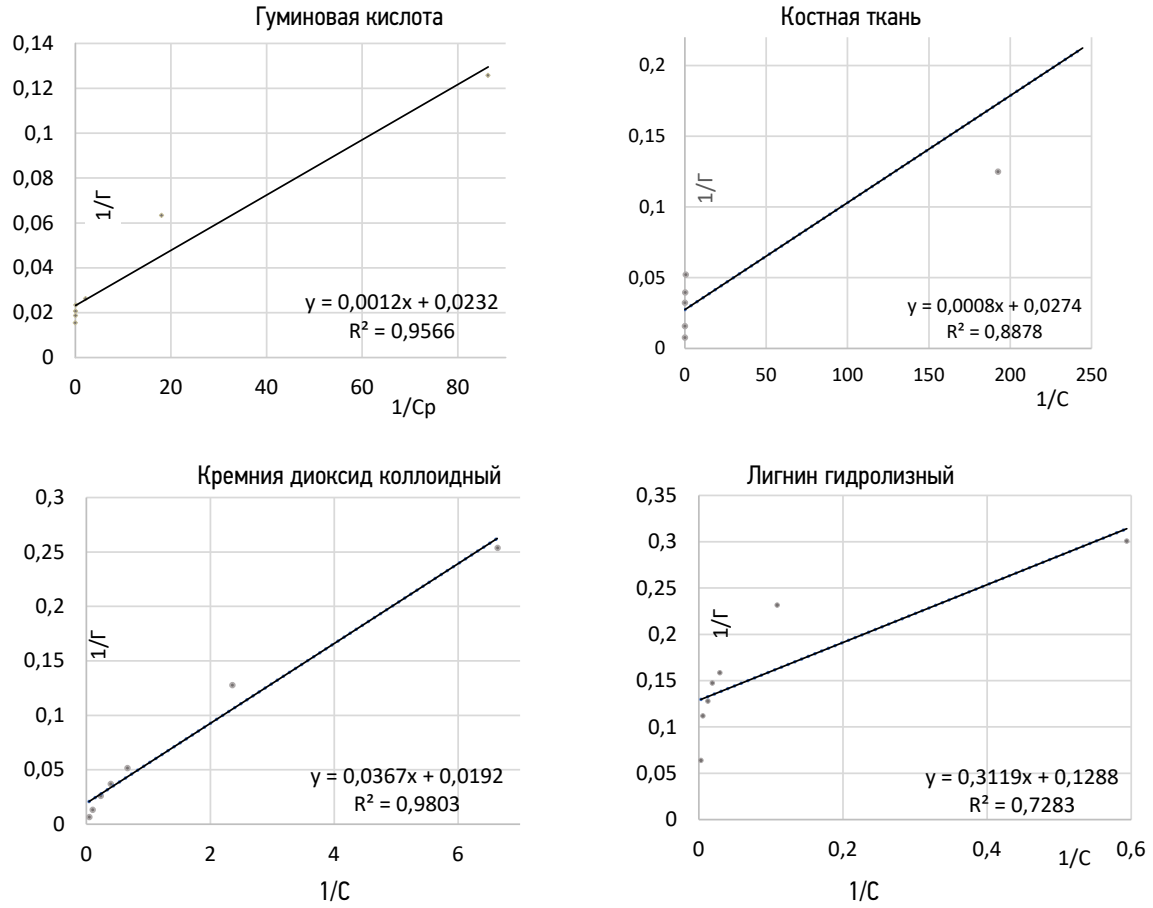

Рис. 4. Изотермы Лэнгмюра адсорбции ионов Pb^{2+} исследованными образцами из модельных растворов.
Fig. 4. Langmuir isotherms for Pb^{2+} ion adsorption from model solutions by the tested samples.

материалами. Темп абсорбции Pb^{2+} образцами роговой ткани также превышает аналогичный параметр у других сорбентов, а коэффициент интенсивности сорбции Pb^{2+} (*n*) для костной ткани в 2,7 раза больше, чем у кремния диоксида коллоидного.

ИК-спектроскопия, основанная на анализе колебаний молекул, предоставляет данные о присутствии определённых функциональных групп в биополимерных молекулах. Эта информация в свою очередь позволяет оценить потенциальный уровень их сорбционных характеристик по отношению к загрязняющим веществам, например, тяжёлым металлам.

Изучение ИК-спектров предоставленных образцов выявило присутствие ряда характеристических полос поглощения, что свидетельствует о сложной структуре их молекул. Установлено, что зарегистрированные спектры поглощения демонстрируют сходство в расположении ключевых пиков (см. рис. 2, 3).

Анализ спектральных данных исследованных биополимеров выявил следующие характерные особенности:

- широкий и выраженный пик в диапазоне 3500–2500 см$^{-1}$ свидетельствует о наличии гидроксильных групп, участвующих в образовании межмолекулярных водородных связей;
- при 2860 см$^{-1}$ наблюдается сигнал, соответствующий метильным группам;
- валентные колебания метиленовых групп (-CH_2-) проявляются в виде полос при 2920 см$^{-1}$, 1410 см$^{-1}$ и в интервале 900–700 см$^{-1}$;
- ступенчатый характер спектра в области 1700–1600 см$^{-1}$ указывает на одновременное присутствие карбонильных групп (C=O) и ароматических структур с двойными связями (C=C); дополнительно сдвиг полосы поглощения карбоксильных групп (COOH) в сторону более коротких волн говорит о сопряжении в молекулярной системе;
- полоса в диапазоне 1100–1000 см$^{-1}$ связана с деформационными колебаниями гидроксильных групп спиртов, в том числе α-ненасыщенных спиртов; эта область также характерна для циклических и алифатических эфиров; кроме того, выраженные пики в интервале 1260–1000 см$^{-1}$ указывают на наличие валентных колебаний связей C–O в спиртовых и фенольных группах;
- присутствие амидных групп подтверждается полосой при 2360 см$^{-1}$; рядом в диапазоне 2260–2100 см$^{-1}$ фиксируется резкий пик, свидетельствующий о валентных колебаниях тройных связей (C≡C);
- полосы при 1450 см$^{-1}$ и 1140–1120 см$^{-1}$ относятся к ароматическим амидным и иминным группам;

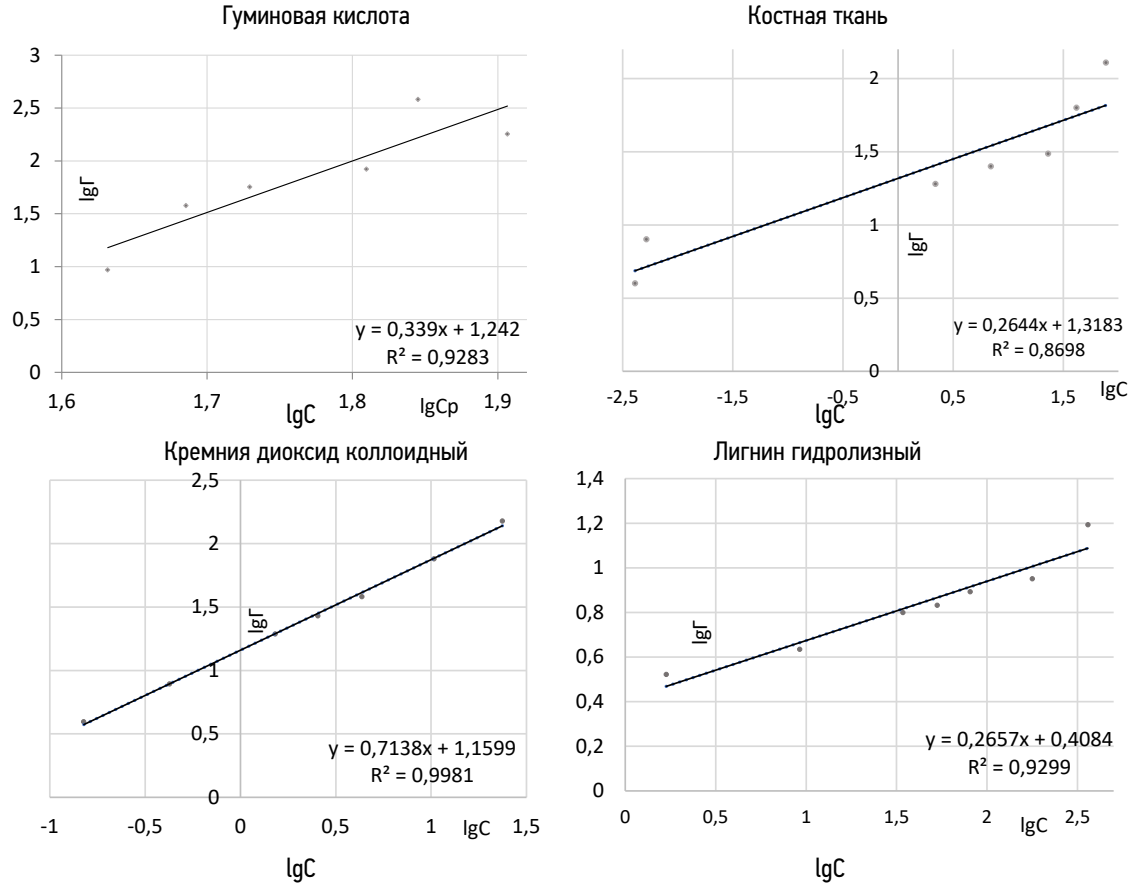

Рис. 5. Изотермы Фрейндлиха адсорбции ионов Pb^{2+} исследованными образцами из модельных растворов.
Fig. 5. Freundlich isotherms for Pb^{2+} ion adsorption from model solutions by the tested samples.

Таблица 1. Значения констант уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха сорбции ионов Pb^{2+}
Table 1. Langmuir and Freundlich adsorption constants for Pb^{2+} ions

Сорбент	Показатели адсорбции по Ленгмюру			Показатели адсорбции по Фрейндлиху		
	$Г_{пр}$	β	R^2	K_f	*n*	R^2
Гуминовая кислота	43,10	19,33	0,912	17,46	2,95	0,928
Костная ткань рогов	36,53	33,35	0,888	20,81	3,78	0,870
Кремния диоксид коллоидный	52,08	0,52	0,980	14,45	1,40	0,998
Лигнин гидролизный	15,36	0,12	0,963	3,21	3,06	0,884

- интенсивные сигналы в области 900–675 $см^{-1}$ обусловлены внеплоскостными деформационными колебаниями связей C–H в ароматических кольцах, что указывает на наличие моно- и полиядерных ароматических структур;
- полосы поглощения в диапазоне 700–600 $см^{-1}$ соответствуют валентным колебаниям связи C–S; пики в интервале 1250–1020 $см^{-1}$ могут быть связаны с тиокарбонильными группами, а полосы в области 500–400 $см^{-1}$ — с валентными колебаниями S–S-связей, которые особенно характерны для спектра роговой ткани.

Анализ оптических плотностей позволил сделать предположение об относительном вкладе отдельных функциональных групп и структурных компонентов в состав молекул исследованных биополимеров.

В целом для молекул ГК характерно большее абсолютное содержание всех выявленных функциональных групп в молекуле (рис. 6, *а*) и меньший разброс в общем количестве функциональных групп по сравнению с молекулами биополимеров костной ткани (рис. 6, *б*). Разветвление боковых алифатических цепей и увеличение количества кислородсодержащих групп определяют больший относительный размер молекул ГК по сравнению с молекулами биополимеров ткани трогов.

Исследование структурных характеристик показало существенную изменчивость в соотношении оптических плотностей полос поглощения, связанных с кислородсодержащими функциональными группами и алкильными заместителями, относительно ароматических фрагментов (табл. 2).

По показателю D_{2920}/D_{1610} в молекулах обоих типов исследованных образцов преобладает ароматическая составляющая. При этом молекулы ГК имеют более выраженную алифатическую часть по сравнению с биополимерами костной ткани, так как данный показатель ближе к единице.

Опираясь на показатели D_{3400}/D_{1610} и D_{3400}/D_{2920}, можно сделать заключение, что образцы костной ткани содержат значительно больше полярных функциональных групп, участвующих в формировании водородных связей, относительно общего объёма алифатической и ароматической структур по сравнению с ГК. Также для образца костной ткани рогов характерно большее относительное содержание других кислородсодержащих групп, таких как карбоксильные и спиртовые OH-группы, по отношению к алкильным заместителям и ароматическим фрагментам по сравнению с молекулами ГК. На это указывают более высокие расчётные коэффициенты D_{1450}/D_{2920}, D_{1520}/D_{2920}, D_{1450}/D_{1610}, D_{1520}/D_{1610}. Однако в образцах ГК идентифицируется большее относительное содержание феноксильных групп, что подтверждается высокими значениями D_{1220}/D_{1610} и D_{1220}/D_{2920}.

Результаты ИК-спектрального анализа исследованных биополимеров указывают на преобладание ароматической

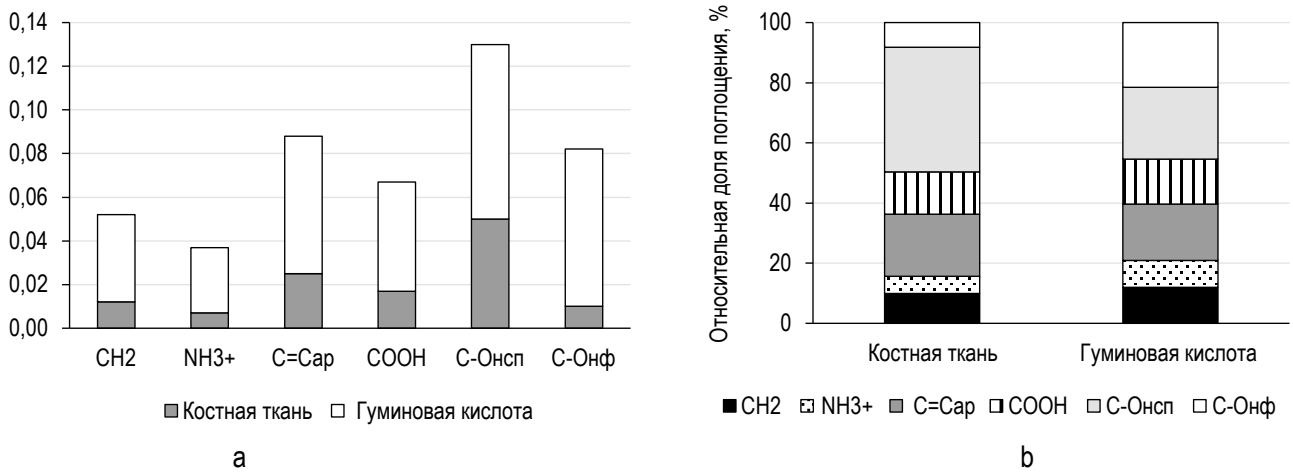

Рис. 6. Значения оптических полос поглощения биополимеров (*а*) и относительное общее содержание (*b*) функциональных групп в них.
Fig. 6. Optical absorption band values of the biopolymers (*a*) and the relative total content (*b*) of functional groups in them: HA, humic acid.

составляющей в их молекулах. Обнаруженные в обоих образцах функциональные группы — метиленовые ($-CH_2-$), карбоксильные (-COOH), спиртовые (-OH), тиокарбонильные (-C=S), аминные ($-NH_2$) и амидные ($-CONH_2$) — играют решающую роль в формировании комплексных соединений с тяжёлыми металлами, обеспечивая их связывание.

Структурный анализ макромолекул позволяет прогнозировать сопоставимый уровень комплексообразующих свойств для костной ткани рогов северного оленя и исследованных ГК или некоторое преобладание сорбционных свойств у первого образца. Последнее, вероятно, обусловлено увеличенной долей ароматических структур, сопряжённых с карбоксильными и гидроксильными группами в макромолекулах рогов.

ОБСУЖДЕНИЕ

Актуальность проблемы загрязнения окружающей среды тяжёлыми металлами, в частности свинцом, не вызывает сомнений. Данный элемент, относящийся к первому классу опасности, широко распространён в земной коре и интенсивно используется в хозяйственной деятельности, что приводит к его повсеместному распространению и негативному воздействию на живые организмы. Особую опасность представляет кумулятивный эффект свинца: отравления часто протекают без острых симптомов. При этом отсроченные, но в то же время необратимые последствия отравления соединениями свинца могут проявляться в виде нарушения когнитивных функций, нейропатий, почечной недостаточности. Снижение интеллекта, анемия, нарушения развития могут быть результатом токсического воздействия свинца на детский организм.

Существующие терапевтические стратегии борьбы с интоксикацией тяжёлыми металлами включают применение энтеросорбентов на основе диоксида кремния, лигнина или смектитов. Однако их эффективность в отношении ионов свинца зачастую недостаточна. Длительный приём таких препаратов сопряжён с риском развития побочных эффектов со стороны желудочно-кишечного тракта (запоры, диспепсия), а также может вызывать нарушение абсорбции жизненно важных витаминов, кальция и микроэлементов. Кроме того, высокая стоимость многих сорбентов ограничивает их доступность для широкого круга потребителей.

Все вышеперечисленные факты определяют важность и актуальность поиска и разработки безопасных и высокоэффективных энтеросорбентов на основе доступного возобновляемого природного сырья. В России и других странах сегодня остро стоит вопрос утилизации отходов биологического происхождения, что стимулирует поиск таких материалов в различных регионах. Широко исследуются сорбционные свойства торфа и его компонентов, таких как нативные ГК и продукты их химической модификации в отношении неорганических поллютантов [2–9].

Таблица 2. Отношение полос поглощения в инфракрасных спектрах поглощения биополимеров при некоторых длинах волн

Table 2. Ratio of absorption bands in the infrared spectra of biopolymers at selected wavelengths

Биополимер	Костная ткань	Гуминовая кислота
$OH_{3400}/C{=}C_{1610}$	2,00	0,56
$C\text{-}O_{1220}/C{=}C_{1610}$	0,40	1,14
$C\text{-}OH_{1450}/C{=}C_{1610}$	0,88	1,08
$COO^-_{1520}/C{=}C_{1610}$	0,68	0,79
$Салк_{2920}/C{=}C_{1610}$	0,48	0,63
$OH_{3400}/Салк_{2920}$	4,20	0,88
$C\text{-}O_{1220}/ Салк_{2920}$	0,83	1,80
$C\text{-}OH_{1450}/ Салк_{2920}$	1,83	1,70
$COO^-_{1520}/ Салк_{2920}$	1,42	1,25

Примечание. Отношение оптических сигналов $Салк_{2920}$/C=C1610 коррелирует со степенью структурной организации ароматического и алифатического фрагментов молекулы.

Несомненно, существует много других потенциальных природных объектов-источников для разработки энтеросорбентов нового поколения. Большой интерес представляет ткань рогов северного оленя — это ещё один возобновляемый ресурс, который в больших количествах образуется в оленеводческих регионах, таких как Ненецкий автономный округ. В настоящее время переработка этого вида сырья организована недостаточно, что приводит к его недоиспользованию и накоплению в качестве отходов. Широко известно, что рога животных богаты биологически значимыми соединениями, включая незаменимые аминокислоты, фосфолипиды, а также макро- и микроэлементы. Это послужило основанием для их использования в качестве добавок к корму в сельском хозяйстве [10–12]. Вместе с тем информации об адсорбционной способности рогового материала в отношении тяжёлых металлов в научных публикациях почти не встречается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты ИК-спектроскопического анализа продемонстрировали структурную схожесть ГК и биополимерного матрикса рогов северного оленя. Обнаружение в спектрах полос поглощения, характерных для функциональных групп ($-NH_2$, -OH, >C=O, -COOH, >NH), свидетельствует о наличии в их структуре активных центров, способных к комплексообразованию с катионами тяжёлых металлов. Это наблюдение позволяет сделать вывод о высокой вероятности выраженных хемосорбционных свойств исследуемых материалов в отношении ионов Pb^{2+}.

Экспериментально установленные высокие значения констант сорбционной ёмкости, коэффициентов связывающей способности, степени сорбционного сродства

и интенсивности подтверждают эффективность как ГК (выделенных из верхового торфа Архангельской области), так и костной ткани в связывании Pb^{2+}. Полученные результаты обосновывают перспективность применения данных природных субстанций в качестве основы для энтеросорбционных препаратов. Они могут быть рекомендованы для разработки средств профилактики и терапии интоксикаций соединениями свинца у лиц, чья профессиональная деятельность связана с длительным контактом с данным металлом. Кроме того, костная ткань рогов северного оленя представляет потенциальный интерес в качестве биологически активной добавки, направленной на снижение риска развития профессиональных заболеваний, вызванных накоплением свинца в организме. При использовании данных субстанций в качестве основы для создания таких добавок могут быть рекомендованы определённые показатели для проведения стандартизации. Сорбционную способность как один из главных показателей качества энтеросорбентов для исследованных препаратов следует установить на значении не менее 30 мг Pb^{2+} на грамм сухого препарата. В препаратах должны преобладать частицы с размером от 10 до 100 мкм.

ДОПОЛНИТЕЛЬНАЯ ИНФОРМАЦИЯ

Вклад авторов. Е.А. Айвазова — определение концепции, пересмотр и редактирование рукописи; Т.А. Корельская — определение концепции, визуализация, написание черновика рукописи; Е.А. Журавлёва — математическая обработка данных, статистический анализ; Н.А. Онохина — проведение лабораторных исследований, пересмотр и редактирование рукописи; Н.А. Зубова — проведение лабораторных исследований, пересмотр и редактирование рукописи; Л.В. Майер — проведение лабораторных исследований, пересмотр и редактирование рукописи. Все авторы одобрили рукопись (версию для публикации), а также согласились нести ответственность за все аспекты работы, гарантируя надлежащее рассмотрение и решение вопросов, связанных с точностью и добросовестностью любой её части.

Этическая экспертиза. Неприменимо, так как объектами исследования выбраны образцы биополимеров.

Источники финансирования. Исследование выполнено при поддержке Российского научного фонда, грант № 25-25-20181 «Использование костной ткани размельчённых рогов северного оленя для снижения токсического воздействия ионов свинца и цинка на биологические объекты».

Раскрытие интересов. Авторы заявляют об отсутствии отношений, деятельности и интересов за последние три года, связанных с третьими лицами (коммерческими и некоммерческими), интересы которых могут быть затронуты содержанием статьи.

Оригинальность. При создании настоящей работы авторы не использовали ранее опубликованные сведения (текст, иллюстрации, данные).

Доступ к данным. Редакционная политика в отношении совместного использования данных к настоящей работе не применима, новые данные не собирали и не создавали.

Генеративный искусственный интеллект. При создании настоящей статьи технологии генеративного искусственного интеллекта не использовали.

Рассмотрение и рецензирование. Настоящая работа подана в журнал в инициативном порядке и рассмотрена по обычной процедуре. В рецензировании участвовали два внешних рецензента, член редакционной коллегии и научный редактор издания.

ADDITIONAL INFORMATION

Author contributions: E.A. Aivazova: conceptualization, writing—review & editing; T.A. Korelskaya: conceptualization, visualization, writing—original draft; E.A. Zhuravleva: formal analysis; N.A. Onokhina: investigation, writing—review & editing; N.A. Zubova: investigation, writing—review & editing; L.V. Mayer: investigation, writing—review & editing. All the authors approved the version of the manuscript to be published and agreed to be accountable for all aspects of the work, ensuring that questions related to the accuracy or integrity of any part of the work are appropriately investigated and resolved.

Ethics approval: Not applicable, as the study objects were biopolymer samples.

Funding sources: The study was supported by the Russian Science Foundation, Grant No. 25-25-20181, Use of Ground Reindeer Antler Tissue to Reduce the Toxic Effects of Lead and Zinc Ions on Biological Objects.

Disclosure of interests: The authors have no relationships, activities, or interests for the last three years related to for-profit or not-for-profit third parties whose interests may be affected by the content of the article.

Statement of originality: No previously published material (text, images, or data) was used in this work.

Data availability statement: The editorial policy regarding data sharing does not apply to this work, as no new data was collected or created.

Generative AI: No generative artificial intelligence technologies were used to prepare this article.

Provenance and peer-review: This paper was submitted unsolicited and reviewed following the standard procedure. The peer-review process involved two external reviewers, a member of the Editorial Board, and the in-house science editor.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ/REFERENCES

1. Kononova MM, Belchikova NP. Accelerated methods for determining the composition of humus in mineral soils. *Pochvovedenie*. 1961;(10):75–87. EDN: KSCIQL
2. Dudarev VI, Filatova EG, Klimova OV. Study of the sorption processes of chromium (VI) ions on a carbon sorbent. *Vodoochistka* (*Water Treatment)*. 2013;(10):6–14. EDN: RCXFQL
3. Zhurikhina LN, Osipova TS, Morozova EA. Evaluation of harmlessness of biologically active food supplement, prepared from reindeer antlers, on Tetrahymena pyriformis. *Health and Environment*. 2014;(24-1):247–251. EDN: ZAUGHV
4. Sartakov MP, Yakubenuk SA, Yakubenuk AA, Shpinova NV. On the possibility of using humic acids as sorbents and their adsorption diagrams. In: *Education, Science and Technology: 21st Century. Collection of scientific articles*. Khanty-Mansiysk; 2011;9:44–48. (In Russ.) EDN: YXRSXB
5. Sartakov MP. Adsorption capacity of humic acids of peats of the middle Priboy. *Bulletin of Altai State Agricultural University*. 2011;(4):60–64. (In Russ.) EDN: NDXMMB
6. Perelomov MV, Atroshchenko YuM, Gracheva KA. Adsorption of heavy metals by modified humic acids. *Modern Science*. 2020;(2-1):19–23. (In Russ.) EDN: HQQDHA
7. Zykova IV, Isakov VA. Adsorption of copper (II) and lead (II) ions by humic acids extracted from excess activated sludge. *Naukosfera*. 2021;(9-2):87–91. EDN: SANBAR
8. Zykova IV, Isakov VA. Adsorption of chromium (III) and nickel (II) ions by humic acids isolated from excess activated sludge. *Naukosfera*. 2021;(9-2):92–96. EDN: WZKBZM

9. Perelomov LV, Pinsky DA, Perelomova IV, Atroshchenko YuM. Adsorption capacity of natural and oxidized humic acids from lowland peatin relation to heavy metals. *Agrohimia*. 2019;(12):66–74. DOI: 10.1134/S0002188119120081 EDN: PFTIZE
10. Konopleva MM. The Medicinal raw materials of animal origin and natural products. *Vestnik Farmatsii*. 2012;(1):74–82. EDN: OXUIYZ
11. Korelskaya TA, Zhuravleva EA, Zubova NA, Aivazova EA. Comparative characteristics of sorption activity of samples of native humic acid and some enterosorbents. *Vestnik Tverskogo Gosudarstvennogo Universiteta. Series: Chemistry*. 2020;(4):90–99. DOI: 10.26456/vtchem2020.4.10 EDN: EOTNGG
12. Kuleshova YuV, Kuleshov RS, Kuleshov SM. Biologically active preparations from antlers of young siberian stag and their wound-healing action to animals. *Polythematic Online Scientific Journal of Kuban State Agrarian University*. 2007;(27):395–416. EDN: JWXUJL

ОБ АВТОРАХ

*** Корельская Татьяна Александровна,** канд. хим. наук, доцент;
адрес: Россия, 163000, Архангельск, пр-кт Троицкий, д. 51;
ORCID: 0000-0003-3883-998X;
e-Library SPIN: 8128-5129;
e-mail: takorelskaya@yandex.ru

Айвазова Елена Анатольевна, канд. биол. наук, доцент;
ORCID: 0000-0003-2064-7410;
e-Library SPIN: 5449-3899;
e-mail: ayvazowa@yandex.ru

Журавлева Екатерина Александровна, канд. биол. наук, доцент;
ORCID: 0000-0001-7932-0717;
e-Library SPIN: 4130-4819;
e-mail: zhuravleva.ek20@yandex.ru

Онохина Наталья Александровна, канд. техн. наук, доцент;
ORCID: 0000-0002-5273-8686;
e-Library SPIN: 5906-1730;
e-mail: onohina.76@mail.ru

Зубова Наталья Александровна, канд. хим. наук, доцент;
ORCID: 0000-0002-6572-0733;
e-Library SPIN: 1249-9729;
e-mail: natalja.matonina@yandex.ru

Майер Людмила Владимировна, канд. техн. наук, доцент;
ORCID: 0000-0002-3782-2038;
e-mail: mayer58@mail.ru

AUTHORS' INFO

*** Tatiana A. Korelskaya,** Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor;
address: 51 Troitskiy ave, Arkhangelsk, Russia, 163000;
ORCID: 0000-0003-3883-998X;
e-Library SPIN: 8128-5129;
e-mail: takorelskaya@yandex.ru

Elena A. Aivazova, Cand. Sci. (Biology), Associate Professor;
ORCID: 0000-0003-2064-7410;
e-Library SPIN: 5449-3899;
e-mail: ayvazowa@yandex.ru

Ekaterina A. Zhuravleva, Cand. Sci. (Biology), Associate Professor;
ORCID: 0000-0001-7932-0717;
e-Library SPIN: 4130-4819;
e-mail: zhuravleva.ek20@yandex.ru

Natalia A. Onokhina, Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor;
ORCID: 0000-0002-5273-8686;
e-Library SPIN: 5906-1730;
e-mail: onohina.76@mail.ru

Natalya A. Zubova, Cand. Sci. (Chemistry), Associate Professor;
ORCID: 0000-0002-6572-0733;
e-Library SPIN: 1249-9729;
e-mail: natalja.matonina@yandex.ru

Luidmila V. Mayer, Cand. Sci. (Engineering), Associate Professor;
ORCID: 0000-0002-3782-2038;
e-mail: mayer58@mail.ru

* Автор, ответственный за переписку / Corresponding author