

УДК 543.054, 544.723

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-1-72-81

Ш.М. Исубгаджиев¹, Р.З. Зейналов¹, А.Ш. Рамазанов^{1,2}

Исследование сорбции окситетрациклина бентонитовой глиной Левашинского месторождения Республики Дагестан

¹ Дагестанский государственный университет; Россия, 367000, г. Махачкала, ул. М. Гаджиева, 43а; *actron@yandex.ru*;

² Институт проблем геотермии и возобновляемой энергетики, филиал ОИВТ РАН; Россия, 367030, г. Махачкала, пр. И. Шамиля, д. 39а

Аннотация. Окситетрациклин (ОТЦ) является антибиотиком, который активно используется в медицинских целях, в сфере животноводства и сельского хозяйства. Он обладает широким спектром действия и эффективен в борьбе против различных бактериальных инфекций, а также способствует стимуляции роста животных. Однако его применение имеет свои негативные стороны, в частности, использование ОТЦ в сельском хозяйстве приводит к его попаданию в окружающую среду, в результате чего возникает угроза для здоровья людей и экологической обстановки. Для устранения нежелательных компонент из водных объектов часто прибегают к использованию сорбентов.

Одним из перспективных сорбентов для решения данной задачи является бентонитовая глина. Преимущество данного материала состоит в достаточно высокой емкости, избирательности, экологической безопасности, низкой стоимости и доступности. В работе в качестве сорбента использована бентонитовая глина Левашинского месторождения Республики Дагестан. Установлено, что окситетрациклин наиболее полно извлекается из водной среды с pH 2.5 за 45 мин, при этом сорбционная емкость достигает 402 мг/г глины.

Ключевые слова: бентонитовая глина, окситетрациклин, антибиотик, сорбция, очистка воды.

Окситетрациклин (ОТЦ) – это антибиотик широкого спектра действия, используемый для терапии в медицине и сельском хозяйстве при лечении различных бактериальных инфекционных заболеваний, а также в качестве стимулятора роста в животноводстве. В целом антибиотики используются для лечения и профилактики инфекционных заболеваний как у людей, так и у животных. С начала 1990-х годов сельхозпроизводители активно применяли антибиотики, чтобы улучшить рост и эффективность кормления, а также снизить вероятность развития некоторых заболеваний [1].

Высокая антибактериальная активность и относительно низкая стоимость тетрациклических привели к масштабному использованию человеком, что, в свою очередь, послужило причиной увеличения их присутствия в окружающей среде. По масштабам применения они занимают одно из первых мест среди других ветеринарных антибиотиков [2; 3]. Согласно расчетам аналитиков DISCOVERY Research Group, в 2019 г. в России было произведено 93 000 тонн тетрациклина [4].

Относительно небольшие количества антибиотиков группы тетрациклинов усваиваются организмом животных, в то время как большая часть выводится в виде неметаболизированного исходного соединения. Выделение исходных соединений для тетрациклических составляет от 70 % до 90 %. Остатки тетрациклинов могут сохраняться в окружающей среде в течение длительного времени. Лабораторное исследование устой-

чивости окситетрациклина показало, что в течение 6 месяцев деградация не наблюдается [5–7].

Значительный выброс тетрациклических антибиотиков в окружающую среду может нанести серьезный урон флоре и фауне. Наиболее важная проблема связана с развитием резистентности бактерий к антибиотикам, что приводит к снижению терапевтического потенциала в отношении патогенов человека и животных. Устойчивость наследуется организмами одного и того же вида. Токсические свойства тетрациклических антибиотиков, такие, как аллергические реакции, дисбактериоз, подавление активности некоторых ферментов, изменение микрофлоры кишечника и т. д., обнаруживаются при их поступлении в организм человека в дозах, превышающих ПДК. Также тетрациклины влияют на синтез хлоропластных и митохондриальных белков в растениях, обладают фитотоксическим действием, которое может вызывать хромосомные aberrации и подавление их роста, снижают содержание фотосинтетических пигментов, хлорофиллов и каротиноидов в них [8; 9].

Актуальность этой проблемы поставила перед учеными задачу по поиску способов очистки вод от тетрациклических антибиотиков, одним из которых является сорбционное концентрирование. Технология адсорбции находит широкое применение из-за простоты, экономической выгоды, отсутствия вторичного загрязнения и широкого выбора сорбционных материалов [10].

Так, авторами [9] в качестве сорбента для сорбции тетрациклина использован цеолит. Исследования показали, что наибольшая сорбция происходит при pH 2.3–3.4, а сорбционная емкость при этом составляет ~0.18 ммоль/г, насыщение цеолита достигается за 15–20 мин.

В работе [2] по сорбции окситетрациклина на углеродном наноматериале, сверхсшитом полистироле и сорбенте Strata-X показывают, что лучше всего сорбируется нейтральная (цвиттер-ионная) форма окситетрациклина в интервале pH от 4 до 8. Сорбционная емкость для указанных сорбентов при этом составила соответственно 0.12, 0.20 и 0.08 ммоль/г, время достижения равновесия во всех трех системах – 20 мин.

Одним из перспективных сорбентов для решения данной задачи является бентонитовая глина. Преимущество данного материала над другими сорбентами состоит в его достаточно высокой емкости, избирательности, экологической безопасности, низкой стоимости и доступности [11; 12]. В литературе имеется мало работ по исследованию сорбции антибиотиков тетрациклического ряда бентонитовыми глинами. В работе [13] исследования сорбции ОТЦ, проведенные на монтмориллоните, показали перспективность данного материала, авторами установлено, что лучше всего сорбция протекает при pH 2–4.

В данной работе в качестве сорбента использована бентонитовая глина Левашинского месторождения Республики Дагестан. Её цель – исследование условий сорбции ОТЦ бентонитовой глиной.

Экспериментальная часть

Изучение зависимости сорбции окситетрациклина от кислотности среды. Интервалы значений pH, при которых происходит наиболее полное извлечение ОТЦ сорбентом из раствора, устанавливали экспериментальным путем по графикам зависимости количества сорбата в фазе сорбента от кислотности среды в интервале pH 1 – 10 (10 точек с возрастающим значением pH). В специальный контейнер с крышкой отвещивали бентонитовую глину массой 0.5 г, добавляли 1.0 мл дистиллированной воды для

предварительного набухания и оставляли на 1 сутки. В стакан емкостью 100 мл вносили 80 мл раствора соли гидрохлорида окситетрациклина с концентрацией 5 г/л, приливали 10 мл дистиллированной воды, погружали электроды иономера и добавлением растворов 0.1/0.001 М HCl или NaOH создавали необходимое значение pH среды. Затем раствор переносили в мерную колбу на 100.0 мл и доводили до метки дистиллированной водой. В контейнер с набухшей глиной вносили 50.0 мл подготовленного раствора (исследуемый раствор), оставшуюся часть раствора переносили в пустой контейнер, в который добавлен 1 мл дистиллированной воды (холостой раствор). Контейнеры плотно закрывали крышками и перемешивали 3 ч. Затем давали отстояться 30 мин и фильтровали через фильтр «синяя лента».

Остаточное содержание сорбата в фильтрате определяли спектрофотометрическим методом одного стандарта при длине волны 354 нм и толщине кюветы 1 см.

Величину сорбции (мг/г) рассчитывали по формуле:

$$a = \frac{c_{\text{исх}} - c_x}{m_r} \cdot V, \quad (1)$$

где $C_{\text{исх}}$ – исходная концентрация антибиотика, мг/л; C_x – концентрация антибиотика после сорбции, мг/л; V – объем раствора, л; m_r – масса сорбента, г;

Методика определения ёмкости сорбента (глина). Ёмкость сорбента определяли методом насыщения при оптимальном значении pH. В специальный контейнер с крышкой объемом 80 мл помещали бентонитовую глину массой 0.500 г, смачивали 1,0 мл дистиллированной воды и оставляли на 1 сутки для набухания.

В мерной колбе на 200 мл готовили растворы с необходимой концентрацией (0.25–15 г/л) и pH 2.5. Полученный раствор разливали по 50 мл по 4 контейнерам: 3 с сорбентом и 1 пустой (контрольный), плотно закрывали крышками и перемешивали на встряхивателе 3 часа. Далее растворы фильтровали через фильтровальную бумагу (марка «синяя лента»). Спектрофотометрическим методом в полученных фильтратах измеряли оптическую плотность относительно дистиллированной воды при длине волны 354 нм. Величину сорбции (мг/г) рассчитывали по формуле (1).

Исследование кинетики сорбции ОТЦ бентонитовой глиной. В специальный контейнер с крышкой объемом 80 мл помещали бентонитовую глину массой 0.500 г, смачивали 1.0 мл дистиллированной воды и оставляли на 1 сутки для набухания.

В мерной колбе на 200 мл готовили раствор с концентрацией 15 г/л и устанавливали pH 2.5. Полученный раствор разливали по 50 мл по 4 контейнерам: 3 с сорбентом и 1 пустой (контрольный), плотно закрывали крышками и перемешивали установленное время (от 5 до 50 мин) на встряхивателе. Далее растворы фильтровали через фильтровальную бумагу (марка «синяя лента»). В полученных фильтратах измеряли оптическую плотность спектрофотометрическим методом относительно дистиллированной воды при длине волны 354 нм. Величину сорбции (мг/г) рассчитывали по формуле (1).

Навески глины и окситетрациклина взвешивали на аналитических весах Vibra «HTR-220CE». Кислотность растворов контролировали pH-метром ИТ «рН-150МИ». Измерение оптической плотности растворов проводили на спектрофотометре Analytic Jena «Specord 210 plus». Растворы перемешивали на встряхивателе «LS 220».

Обсуждение результатов

Окситетрациклин – желтый кристаллический порошок, хорошо растворимый в воде (> 100 г/л), хуже в метаноле, этаноле, этиленгликоле, пиридине и практически не растворимый в хлороформе и диэтиловом эфире. Водный раствор имеет кислую реак-

цию ($\text{pH} < 5$). Обладает амфотерными свойствами, за счет чего растворяется в кислотах и щелочах с образованием солей. Образует хелатные комплексы с поливалентными катионами (Fe (II, III), Al (III), Cr (III) и др.). При длительном хранении на свету постепенно темнеет без существенной потери антибактериальной активности.

Молекула ОТЦ представляет собой полифункциональное гидроафтаценовое соединение, состоящее из четырех циклических структур, является производным тетрациклина (рис. 1). Окраска обусловлена наличием хромофоров в структуре. Наличие дополнительного кислорода в структуре отличает его от тетрациклина. По физико-химическим свойствам ОТЦ практически аналогичен тетрациклину.

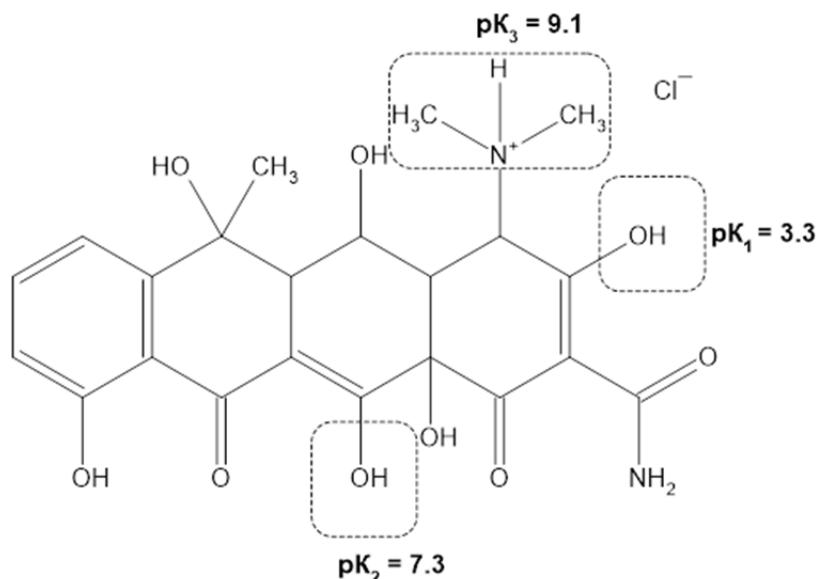


Рис. 1. Молекулярная структура окситетрациклина (ОТЦ). В пунктирной рамке указаны группы, участвующие в кислотной диссоциации, и соответствующие значения pK .

В диапазоне pH от 1 до 10 ОТС может существовать в четырех формах: $[\text{H}_3\text{OTC}]^+$, $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$ (цвиттер-ион), $[\text{HOTC}]^-$ и $[\text{OTC}]^{2-}$. На рис. 1 указаны группы атомов, ответственные за диссоциацию. Согласно литературным данным [14] для ОТЦ характерны следующие константы диссоциации: 3.3 (pK_1), 7.3 (pK_2), 9.1 (pK_3), исходя из которых рассчитана зависимость существования той или иной формы (a_i) от кислотности среды (рис. 2) по формуле:

$$a_i(\text{pH}) = \frac{10^{i \cdot \text{pH}} \cdot \prod_{j=1}^i K_j}{1 + \sum_{k=1}^n (10^{k \cdot \text{pH}} \cdot \prod_{j=1}^k K_j)}, \quad (2)$$

где a_i – мольная доля i -й формы ОТЦ; n – суммарное число констант диссоциации; K_j – константа диссоциации j -й ступени.

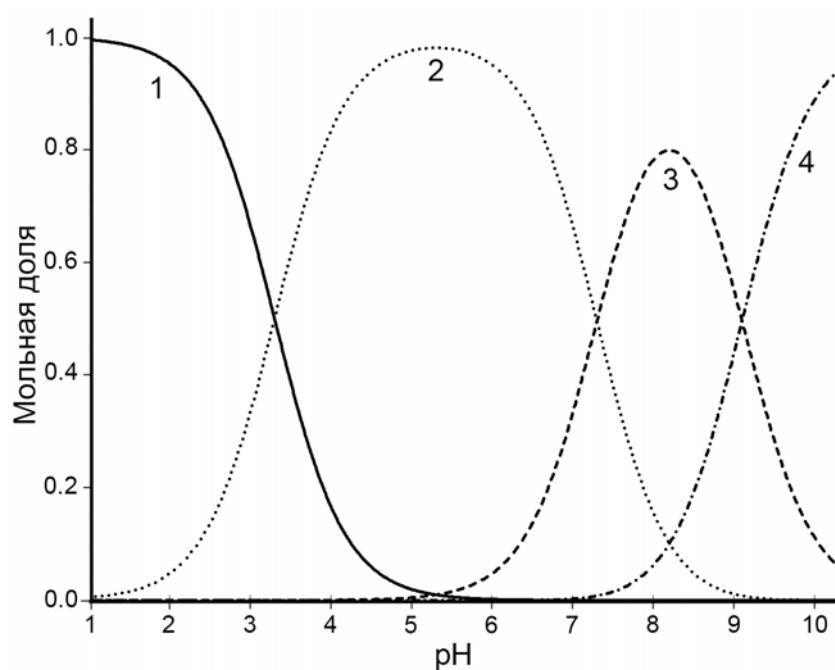


Рис. 2. Зависимость распределения мольной доли ионных форм ОТЦ от pH (1 – $[\text{H}_3\text{OTC}]^+$, 2 – $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$, 3 – $[\text{HOTC}]^-$, 4 – $[\text{OTC}]^{2-}$)

Влияние кислотности среды на спектры поглощения растворов ОТЦ изучали в диапазоне pH 1 – 10 (рис. 3).

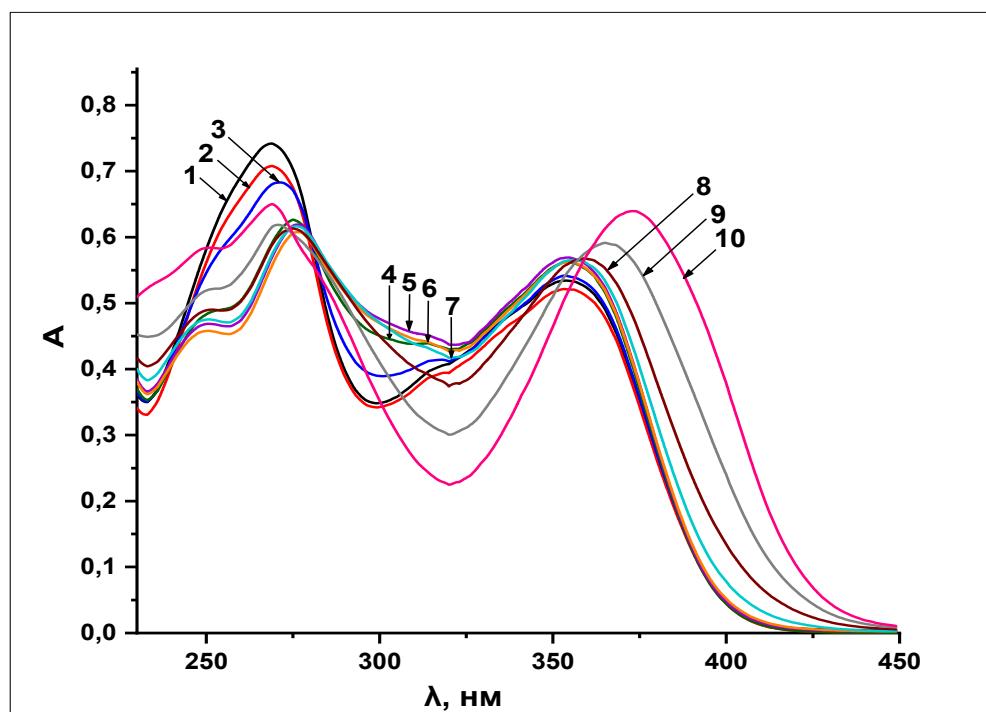


Рис. 3. Спектры поглощения ОТЦ в зависимости от pH (номер кривой соответствует значению pH). ($C_{\text{OTC}}=0.05 \text{ мг/л}$).

Согласно рис. 3 водный раствор ОТЦ имеет две полосы поглощения, которые батохромно смещаются при увеличении рН. Данные изменения обусловлены (рис. 2) поглощением преобладающей формы ОТЦ. Так, при переходе рН от 1 до 4 $[\text{H}_3\text{OTC}]^+$ трансформируется в $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$, что сопровождается смещением первой полосы в длинноволновую область: от 270 до 278 нм. При переходе рН от 7 до 10 $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$ трансформируется в $[\text{HOTC}]^-$ и $[\text{OTC}]^{2-}$, это сопровождается смещением второй полосы в длинноволновую область: от 354 до 375 нм, а первой полосы в обратном направлении: от 278 к 270 нм. Различить трансформацию $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$ в $[\text{HOTC}]^-$ и $[\text{OTC}]^{2-}$ в данных условиях не представляется возможным, так как смещение пиков в спектрах поглощения происходит плавно в диапазоне рН от 7 до 10 без видимой сегментации [15].

Влияние кислотности среды на величину сорбции ОТЦ бентонитовой глиной, предварительно обработанной кислотой по методике, представленной в работе [12], (рис.4) исследовали в диапазоне рН 1–10. Выбор данного диапазона кислотности основан на аналогичных исследованиях с родственным антибиотиком – тетрациклином и бентонитовой глиной иного месторождения [13].

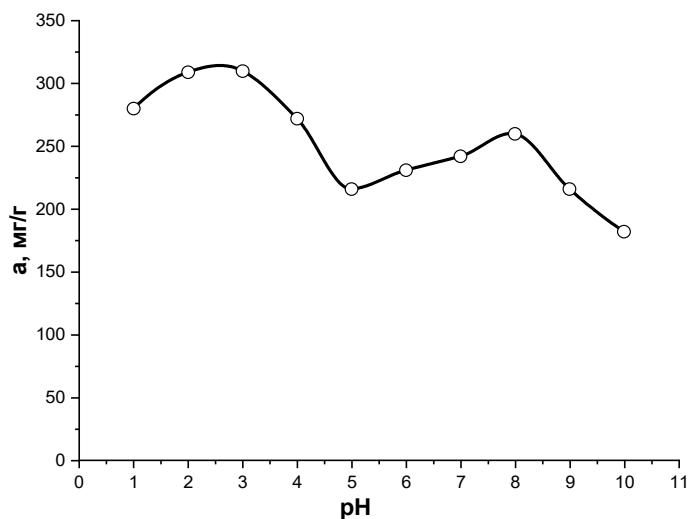


Рис. 4. Зависимость величины сорбции ОТЦ от рН ($C_{\text{OTC}} = 4 \text{ г/л}$, $m_{\text{глина}} = 0.5 \text{ г}$, $V = 50.0 \text{ см}^3$).

Влияние рН на сорбционную способность исследуемой глины по ОТЦ показано на рис. 4. С увеличением рН величина сорбции возрастает, достигая максимума при значениях 2–3, далее происходит снижение вплоть до впадины при рН 5, после, сорбция вновь растет до значения 8, а затем снова происходит снижение до рН 10.

Сорбционный процесс в первую очередь зависит от состояния поверхности сорбента и формы существования сорбата в растворе. Точка нулевого заряда, установленная для исследуемой глины (предварительно обработанной кислотой), достигается при рН 3.57 [12]. В среде с меньшим значением рН частицы глины преимущественно обретают положительный заряд, в среде с большим значением рН – преимущественно отрицательный заряд. Причем, чем сильнее отклонение от значения рН 3.57, тем большая концентрация заряда сосредоточена на частицах глины.

Согласно исследованиям [16; 17] сорбции антибиотиков группы тетрациклинов другими видами глин предполагается, что процесс имеет ионообменный механизм в сочетании с комплексообразованием. Из рис. 2 видно, что при рН 2–3 ОТЦ находится в

форме $[\text{H}_3\text{OTC}]^+$ и $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$, в то время, как поверхность исследуемой глины всё ещё имеет незначительный положительный заряд. Возможно максимальное значение сорбции в этом интервале обусловлено участием $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$ в комплексообразовании с ионами металлов на поверхности глины. В более кислой среде на поверхности сорбента положительный заряд увеличивается, а доля $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$ снижается, из-за чего возрастает роль электростатического отталкивания и соответственно уменьшается количество сорбированного ОТЦ при pH 1. Наблюдаемый минимум сорбции при pH 5 можно объяснить тем, что в этих условиях ОТЦ находится преимущественно в виде цвиттер-иона $[\text{H}_2\text{OTC}]^\pm$, однако слабый отрицательный заряд частиц глины подавляет комплексообразование антибиотика с ионами металлов на поверхности. При pH 8, при котором наблюдается второй пик, ОТЦ преимущественно находится в форме однозарядного аниона $[\text{OTC}]^-$, а роль электростатического отталкивания сорбата от поверхности ещё невелика. Далее при увеличении pH происходит снижение сорбции, возможно, за счёт перехода антибиотика в форму двухзарядного аниона $[\text{OTC}]^{2-}$ и еще более значительного увеличения отрицательного заряда на сорбенте, которое приводит к нарастанию сил электростатического отталкивания.

Сорбционную емкость по ОТЦ бентонитовой глины определяли по кривой насыщения (рис. 5). Вначале, при низких концентрациях ОТЦ, кривая имеет зависимость близкую к прямолинейной, далее, при концентрациях 5–12 г/л, рост незначительный, а при больших концентрациях достигает насыщения, при котором глина больше не сорбирует ОТЦ. Установлено, что емкость бентонитовой глины по ОТЦ составляет 402 мг/г.

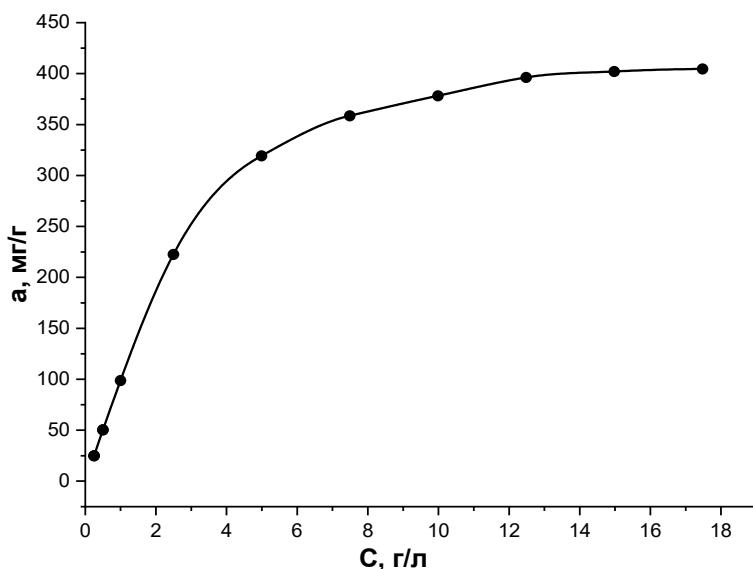


Рис. 5. Зависимость массы сорбата в фазе глины от концентрации ОТЦ ($m_{\text{глины}} = 0.5$ г, pH = 2.5, $V = 50.0$ см³)

Время, за которое наступает сорбционное равновесие, изучали в интервале от 5 до 50 мин с дискретностью в 5 мин (рис. 6).

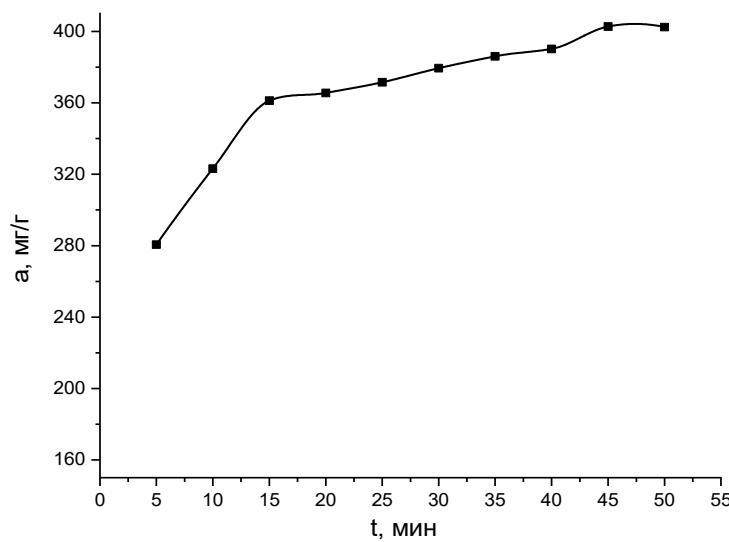


Рис. 6. Зависимость степени сорбции ОТЦ от времени ($m_{глины} = 0.5$ г, $C_{ОТЦ} = 15$ г/л, $pH = 2.5$, $V = 50.0$ см³)

Зависимость степени сорбции ОТЦ исследуемой бентонитовой глиной от времени (рис. 6) показывает, что около 90 % от сорбционной емкости достигается в пределах 15 мин, для достижения равновесия в системе «сорбент – сорбат» требуется 45 мин.

Таким образом, в работе показана принципиальная возможность использования бентонитовой глины Левашинского месторождения для очистки вод различного происхождения от окситетрациклина. Установлены диапазон pH среды, при котором протекает наиболее полная сорбция, сорбционная ёмкость сорбента и время, необходимое для достижения равновесия.

Литература

1. *Jia M., Wang F., Jin X. et al.* Metal ion-oxytetracycline interactions on maize straw biochar pyrolyzed at different temperatures // Chemical Engineering Journal. 2016. № 304. – Pp. 934–940.
2. *Удалова А.Ю.* Сорбционное концентрирование антибиотиков тетрациклической группы для их последующего определения: специальность 02.00.02 «Аналитическая химия»; дис. ... канд. хим. наук – М., 2015. – 153 с.
3. *Ali M., Jibran I., Amit S.I., Kharbish S., Ismael I.S.* Tuning tetracycline removal from aqueous solution onto activated 2:1 layered clay mineral: Characterization, sorption and mechanistic studies // Journal of Hazardous Materials. 2020. Vol. 384.
4. Анализ рынка тетрациклинов в России // DISCOVERY Research Group: [сайт]. – Режим доступа: https://drgroup.ru/components/com_jshopping/files/demo_products/14033.pdf (дата обращения: 05.08.2022).
5. *Liu X., Zhang H., Luo Y. et al.* Sorption of oxytetracycline in particulate organic matter in soils and sediments: Roles of pH, ionic strength and temperature // Science of The Total Environment. 2020. Vol. 714.
6. *Wang J., Hu J., Zhang Sh.* Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater // Studies on the sorption of tetracycline onto clays and marine sediment from seawater. 2010. Vol. 349, № 2. – С. 578–582.

7. Halling-Sørensen B. Algal toxicity of antibacterial agents used in intensive farming // Chemosphere. 2000. Vol. 40, № 7. – Pp. 731–739.
8. Gothwal, Th. Shashidhar Antibiotic Pollution in the Environment: A Review // CLEAN – Soil Air Water. 2014. № 42. – Pp. 1–11.
9. Оскотская Э.Р., Грибанов Е.Н., Калинин М.Н. Сорбционно-хроматографическое определение тетрациклина в молоке и молочных продуктах // Вестник Моск. ун-та. 2014. Т. 55, № 5. – С. 296–300.
10. Li X., Gan T., Zhang J., Shi Zh., Liu Z., Xiao Z. High-capacity removal of oxytetracycline hydrochloride from wastewater via Mikania micrantha Kunth-derived Biochar modified by Zn/Fe-layered double hydroxide // Bioresource Technology. 2022. Vol. 361. – Pp. 1–6.
11. Рамазанов А.Ш., Есмаил Г.К. Сорбционное концентрирование ионов меди, цинка, кадмия и свинца из водных растворов природной глиной // Вестник Дагестанского государственного университета. 2014. Вып. 1. – С. 179–183.
12. Зейналов Р.З., Алимова Д.Н., Рамазанов А.Ш. Исследование сорбции анионного поверхностно-активного вещества бентонитовой глиной Левашинского месторождения Республики Дагестан // Вестник Дагестанского государственного университета. Серия 1: Естественные науки. 2023. Т. 38, вып. 3. – С. 87–97.
13. Avisar D., Primor O., Gozlan I. [et al]. Sorption of Sulfonamides and Tetracyclines to Montmorillonite Clay // Water Air Soil Pollut. 2010. Vol. 209. № 1. – Pp. 439–450.
14. Udalova A.Y., Apyari V.V., Dmitrienko S.G. Selection of sorbent for oxytetracycline preconcentration from solutions // Moscow University Chemistry Bulletin. 2013. Vol. 68, № 4. – Pp. 196–200.
15. Jin X., Xu H., Qiu S. Direct photolysis of oxytetracycline: Influence of initial concentration, pH and temperature // Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry. 2017. № 332. – Pp. 224–231.
16. Song Y., Sackey E.A., Wang H., Wang H. Adsorption of oxytetracycline on kaolinite // PLoS ONE. 2019. № 15.
17. Zhao Y., Geng J., Wang X. et al. Tetracycline adsorption on kaolinite: pH, metal cations and humic acid effects // Ecotoxicology. 2011. № 20. – Pp. 1141–1147.

Поступила в редакцию 29 января 2024 г.
Принята 11 февраля 2024 г.

UDC 543.054, 544.723

DOI: 10.21779/2542-0321-2024-39-1-72-81

Study of Oxytetracycline Sorption by Bentonite Clay of the Levashinsky Deposit of the Republic of Dagestan

Sh.M. Isubgadzhiev¹, R.Z. Zeynalov¹, A.Sh. Ramazanov^{1, 2}

¹ Dagestan State University; Russia, 367000, Makhachkala, M. Gadzhiev st., 43a;
actron@yandex.ru;

² Institute of Geothermal Problems and Renewable Energy, branch of JIHT RAS;
Russia, 367030, Makhachkala, I. Shamil Ave., 39a

Abstract. Oxytetracycline (OTC) is an antibiotic that is widely used for medical purposes in livestock and agriculture. It has a wide spectrum of action and is effective in the fight against various bacterial infections, and also helps stimulate the growth of animals. However, its use has its negative sides, in particular, the use of OTC in agriculture leads to its release into the environment, resulting in a threat to human health and the environment. To eliminate unwanted components from water bodies, they often resort to the use of sorbents.

One of the promising sorbents for solving this problem is bentonite clay. The advantage of this material over other sorbents is its fairly high capacity, selectivity, environmental safety, low cost and availability. Bentonite clay from the Levashinsky deposit of the Republic of Dagestan was used as a sorbent. It was found that oxytetracycline is most completely extracted from an aqueous medium with pH 2.5 in 45 minutes, while the sorption capacity reaches 402 mg/g of clay.

Keywords: bentonite clay, oxytetracycline, antibiotic, sorption, water purification.

Received 29 January, 2024

Accepted 11 February, 2024