



Сорбенты на основе природных алюмосиликатов и очистка ими сточных вод от антибиотиков и эндотоксинов

***Н. П. Шапкин¹✉, И. Г. Хальченко¹, Д. С. Гальченко¹, М. Г. Смирнова¹,
Л. И. Соколова¹, А. Л. Шкуратов¹, В. Н. Давыдова², Е. К. Папынов¹***

¹Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования Дальневосточный федеральный университет, Приморский край, о. Русский, п. Аякс, Россия, e-mail: npshapkin@gmail.com

²Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Тихоокеанский институт биоорганической химии им. Г.Б. Елякова Дальневосточного отделения Российской академии наук, Владивосток, Россия

Поступила в редакцию: 26.04.2022 г.; после доработки: 25.05.2022 г.; принята в печать: 30.05.2022 г.

Аннотация – В настоящее время в России активно рассматривается возможность очистки сточных вод пищевых предприятий и убойных цехов агропромышленного комплекса от антибиотиков. Содержание антибиотиков в сточных и питьевых водах не нормируется. В работе исследованы сорбционные свойства природных и модифицированных алюмосиликатов: вермикулита Ковдорского месторождения, модифицированного 12% соляной кислотой; каолинита Сухоложского месторождения (Иркутская область); монтмориллонитовой глины (нонтронит), модифицированной хитозаном; цеолита Чугуевского месторождения (Приморский край). В качестве адсорбатов выбраны антибиотики: левомецетин, тетрациклин, цефазолин и ципрофлоксацин. Исследована возможность концентрирования и сорбции антибиотиков в статическом и динамическом режимах. Проведено исследование сорбционного равновесия антибиотиков при их совместном присутствии в растворе. Показано, что наиболее эффективными сорбентами для очистки сточных вод является вермикулит, модифицированный 12% соляной кислотой и нонтронит, модифицированный хитозаном. Найдены зависимости величин сорбции антибиотиков от состава и структуры сорбентов. При сорбции смеси антибиотиков основную роль играет величина удельной поверхности, а емкость в динамических условиях определяется величиной удельного объема сорбента. Также исследована сорбция эндотоксинов на природном и модифицированном хитозаном цеолите Чугуевского месторождения. Показано, что модификация хитозаном приводит к получению эффективного сорбента для очистки медицинских растворов от эндотоксинов.

Ключевые слова: сорбция, вермикулит, каолинит, монтмориллонитовая глина, хитозан, левомецетин, тетрациклин, цефазолин, ципрофлоксацин, сточные воды, цеолит, эндотоксины.

Sorbents based on natural aluminosilicates and wastewater treatment from antibiotics and endotoxins

*Nikolai P. Shapkin¹✉, Irina G. Khalchenko¹, Daria S. Galchenko¹,
Maria G. Smirnova¹, Larisa I. Sokolova¹, Anton L. Shkuratov¹, Victoria N.
Davydova², and Evgeniy K. Papynov¹*

¹Far Eastern Federal University, Primorsky Krai, Ajax, Russia,

e-mail: npschapkin@gmail.com

²G.B. Elyakov Pacific Institute of Bioorganic Chemistry, Vladivostok, Russia

Received: April 26, 2022; Revised: May 25, 2022; Accepted: May 30, 2022

Abstract – Currently in Russia is actively considering the possibility of treating wastewater from food enterprises and slaughterhouses of the agro-industrial complex from antibiotics. The content of antibiotics in waste and drinking water is not standardized. The paper investigates the sorption properties of natural and modified aluminosilicates: vermiculite from the Kovdor deposit, modified with 12% hydrochloric acid; kaolinite of the Sukholozhskoye deposit (Irkutsk region); montmorillonite clay (nontronite) modified with chitosan; zeolite from the Chuguevsky deposit (Primorsky Krai). The following antibiotics were chosen as adsorbates: levomycetin, tetracycline, cefazolin and ciprofloxacin. The possibility of concentration and sorption of antibiotics in static and dynamic modes was studied. A study was made of the sorption equilibrium of antibiotics in their joint presence in solution. It has been shown that the most effective sorbents for wastewater treatment are vermiculite modified with 12% hydrochloric acid and nontronite modified with chitosan. The dependences of the sorption values of antibiotics on the composition and structure of sorbents were found. During the sorption of a mixture of antibiotics, the specific surface area plays the main role, and the capacity under dynamic conditions is determined by the specific volume of the sorbent. The sorption of endotoxins on natural and chitosan-modified zeolite from the Chuguevskoe deposit was also studied. It has been shown that modification with chitosan leads to the production of an effective sorbent for the purification of medical solutions from endotoxins.

Keywords: adsorption, vermiculite, kaolinite, montmorillonite clay, chitosan, chloramphenicol, tetracycline, cefazolin, ciprofloxacin, wastewater, zeolite, endotoxins.

ВВЕДЕНИЕ

Применение сорбентов на основе природных алюмосиликатов для очистки сточных вод от различных загрязняющих соединений широко распространено в различных областях промышленности. Однако, очистке сточных вод от антибиотиков и других биологических субстратов уделяется недостаточное внимание, хотя эти соединения повсеместно используются при различных процессах в пищевой, перерабатывающей промышленности и сельском хозяйстве.

Антибиотики – биологически активные вещества, используемые в качестве лекарственных средств при профилактике и лечении заболеваний и стимулировании роста сельскохозяйственных животных и гидробионтов, выращиваемых в искусственных условиях. Они попадают в агроэкосистемы несколькими путями: сточные воды фармпредприятий, отходы животноводства и больничных комплексов [1–4].

Антибиотикорезистентные бактерии и антибиотикорезистентные гены обнаружены в различных средах: питьевая вода, поверхностные воды и почва. Из-за угрозы здоровью человека Всемирная организация здравоохранения (ВОЗ) классифицировала их распространение как одну из трех наиболее серьезных угроз общественного здравоохранения в 21 веке [5, 6].

Для очистки сточных вод от антибиотиков исследуются возможности применения таких методов, как: озонирование [7, 8], хлорирование [9, 10], коагуляционные методы [11], применение композитов [12], использование нитрофицирующих бактерий [13], применение магнитных частиц, обработанных β -лактамазой для деградации β -лактомных антибиотиков [14], УФ-облучение [15], сорбентов на основе активированного угля [16], сорбентов на основе природных глин, в которых сорбция идет за счет выделения в межслоевое пространство [17–19].

Каждый из приведенных методов имеет свои преимущества, однако, наиболее простыми, недорогими и надежными методами очистки являются сорбционные методы, в частности, с применением природных [17] и модифицированных алюмосиликатов [20, 21]. Поэтому, были ранее изучены физико-химические характеристики природных силикатов, таких как каолинит, неонtronит, цеолит, вермикулит и их модифицированные формы [22–26].

С помощью сорбции метиленового голубого и жидкого азота, позитронно-аннигиляционной спектроскопии, дифрактометрии были определены также физико-химические характеристики модифицированных форм каолинита, цеолита и вермикулита. Модифицирование 12% соляной кислотой прокаленного каолинита резко увеличивает величины удельной поверхности ($S_{уд}$ см²/г), объем пор ($V_{уд}$ см³/г), размер «ловушек» позитрония и позитрона, что приводит к увеличению сорбции метиленового голубого в 2 – 3 раза [22]. Обработка природного цеолита Чугуевского месторождения в зависимости от увеличения концентрации кислоты приводит к незначительному увеличению сорбции метиленового голубого и ионов тяжелых металлов. Модификация цеолита органилсиланом приводит к лучшему разделению и выделению фосфатазы [22]. Модифицирование цеолита хитозаном приводит к увеличению сорбции органических загрязнений и тяжелых металлов [23].

В работе [24] показано, что вермикулит Ковдорского месторождения при кислотной обработке значительно улучшает сорбционную емкость по отношению к метиленовому голубому, при этом резко увеличивается удельная поверхность (в 45–47 раз) по сравнению с исходным вермикулитом. Модификация хитозаном снижает удельную поверхность и удельный объем, при этом снижается и сорбция метиленового голубого.

В работе [25] были исследованы физико-химические характеристики природного нонtronита, содержание в котором монтмориillonита составляло 60 – 65%. Предварительные исследования сорбции антибиотиков природными и модифицированными алюмосиликатами показали возможность концентрирования их в значительных количествах [26]. Хорошо известно, что цеолиты обладают высокой емкостью по отношению к ионам тяжелых

металлов, в частности, клиноптилолит является сорбентом, имеющим высокое сродство к ионам кадмия и тория [27]. Кислотная обработка цеолитсодержащих туфов позволяет повышать эффективный диаметр каналов за счет декатионирования кристаллической решетки, что повышает скорость сорбционных процессов и динамическую емкость [28–30]. Был получен цеолит, модифицированный хитозаном [31], который проявил себя как эффективный энтеросорбент. Известно [32], что хитозан эффективно связывает эндотоксины (липополисахариды – ЛПС) грамм-отрицательных бактерий, которые присутствуют в биологических жидкостях. При этом образуется растворимый в воде ЛПС-хитозановый комплекс, и, соответственно, удаление в этом случае эндотоксинов (ЛПС) из биологических жидкостей представляется затруднительным [33].

Поэтому в данной работе были проведены систематические исследования сорбции антибиотиков и эндотоксинов природными алюмосиликатами в статическом и динамическом режимах.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Сорбенты: вермикулит Кокшаровского месторождения (Приморский край), модифицированный 12%-ной соляной кислотой (сорбент № 1), каолинит природный и прокаленный Сухоложского месторождения (Иркутская область) (сорбенты № 2, 3), монтмориллонитовая глина (нонтронит), обожженная с острова Русский (Приморский край) (сорбент № 4) и модифицированная хитозаном (сорбент № 5); цеолит Чугуевского месторождения (Приморский край) (сорбент № 6) и модифицированный хитозаном (сорбент № 7).

Характеристика применяемых антибиотиков: фармацевтические формы: цефазолин (натриевая соль)®, левомицетин (хлорамфеникол)®, тетрациклин®, ципрофлоксацин (гидрохлорида моногидрат)®. Одна упаковка цефазолина содержит 1 г химически чистого антибиотика. Для антибиотиков левомицетина, тетрациклина и ципрофлоксацина производился пересчет на чистое вещество.

Аппаратура: растворы фотометрировали на УФ-спектрофотометре «UV-mini 1240» «Shimadzu» (Япония). Диапазон используемых длин волн – 200 – 400 нм. Длина кварцевой кюветы – 1 см. В качестве растворителя использовали: дистиллированную воду. Анализ поверхности образцов методом физической адсорбции азота осуществляли на анализаторе “ASAP 2020 MP” (производства Micrometrics GmbH, USA). Хроматографию проводили на газовом хромато-масс-спектрометре с селективным детектором HP6890GC/HP5973N (Hewlett-Packard). Содержание эндотоксинов определяли реакцией с 2,2'-диметилметиленовым голубым (голубой Тейлора), а также с помощью высокоэффективной газожидкостной хроматографии (HPLC) на хроматографе “Agilent 1100” с колонкой “Shodex GS-620” и “Shodex GS-7B” и рефрактометром “RID G 136A”.

Исследования сорбции левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина на природных сорбентах в статическом режиме

В конические колбы объемом 100 мл помещали 1 г исследуемого сорбента, приливали 5 мл раствора антибиотика с концентрацией 0,1 мг/мл и оставляли на шейкере на 24 часа. Левомицетин элюировали дистиллированной водой, подкисленной соляной кислотой до pH 4. Расчет степени поглощения (R_s) проводили по формуле:

$$R_s = m_{\text{ТВ.}}/m_{\text{ВН.}} \cdot 100\%, \quad (1)$$

где $m_{\text{ТВ.}}$ – количество антибиотика на сорбенте, $m_{\text{ВН.}}$ – количество антибиотика, внесенного в раствор.

Расчет степени элюирования (R_e) (смыва) производился по формуле:

$$R_e = m_{\text{В.}}/m_{\text{ТВ.}} \cdot 100\%, \quad (2)$$

где $m_{\text{В.}}$ – количество антибиотика в водном растворе после элюирования (обработки водой), $m_{\text{ТВ.}}$ – количество антибиотика на сорбенте.

Эффективность сорбции (%) рассчитывали по формуле:

$$\text{Эффективность сорбции} = \frac{C_{\text{исходного ЛПС}} - C_{\text{ЛПС после сорбции}}}{C_{\text{исходного ЛПС}}} \cdot 100\%, \quad (3)$$

где C – концентрация ЛПС.

Исследование сорбции левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина из разбавленных растворов в динамических условиях

В колонку мокрым способом вносили 1 г сорбента. Пропускали через алюмосиликат 5 мл исследуемого раствора с содержанием антибиотика 0,05 мг/мл. Пробы собирали порциями по 3 мл и определяли содержание антибиотика спектрофотометрическим методом на указанной выше аппаратуре. В качестве раствора сравнения использовали водный смыв с сорбента. Расчет степени поглощения (R_s) проводили по формуле (1), расчет степени элюирования (R_e) – по формуле (2).

Исследование сорбции антибиотиков (левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина) при их совместном присутствии.

В конические колбы объемом 100 мл помещали 1 г исследуемых сорбентов, заливали их 5 мл смеси антибиотиков левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина с концентрацией 0,05 мг/мл и оставляли на шейкере на 1 час при скорости вращения 175 об/мин, далее колбы оставляли на 24 часа для улучшения сорбции. Концентрацию антибиотика в фильтрате определяли хроматографическим методом на указанной выше аппаратуре.

Исследование сорбционного равновесия левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина

В конические колбы объемом 100 мл помещали 1 г сорбента, заливали их 5 мл растворов антибиотиков с концентрацией 0,05 мг/мл и оставляли на шейкере при скорости вращения 175 об/мин на 0,5 мин, 1 мин, 2 мин, 3 мин, 4

мин, 5 мин, 10 мин, 20 мин, 30 мин, 45 мин и 60 мин, далее колбы оставляли на 24 часа для улучшения сорбции.

Очистка модельной системы сточной воды, загрязненной антибиотиками в статическом и динамическом режимах

В качестве объектов исследования выбраны сточные воды предприятий аквакультуры и хозяйственно-бытовые сточные воды. Приготовление модельной системы, содержащей смесь антибиотиков (левомецетин, тетрациклин, цефазолин, ципрофлоксацин): в мерную колбу объемом 100 мл вносили по 50 мг каждого антибиотика и доводили до метки сточной водой. В конические колбы объемом 100 мл вносили 1 г исследуемого сорбента, приливали 4,5 мл сточной воды и 0,5 мл, 1 мл, 1,5 мл и 2 мл раствора антибиотиков в сточной воде. Полученные растворы с содержанием антибиотиков 0,25 мг, 0,50 мг, 0,75 мг, 1,00 мг оставляли на шейкере на 20 минут. Приготовление модельной системы, содержащей цефазолин: в коническую колбу объемом 50 мл вносили 1 мл исследуемого объекта и добавляли 1 мл раствора антибиотика с его содержанием 0,05 мг/мл. Перемешивали на шейкере в течение 20 минут при скорости 165 об/мин.

Сорбция в динамических условиях: В колонку мокрым или сухим способом вносили 1 г сорбента. Пропускали через алюмосиликат 1 мл модельной системы, содержащей цефазолин. Концентрации антибиотиков определяли спектрофотометрическим методом. Погрешность применяемых методик – в пределах 1%.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования сорбции антибиотиков были выбраны природные алюмосиликаты, а также их модифицированные формы, которые получены ранее [33–35]. В таблице № 1 представлен элементный состав сорбентов.

Таблица 1. Элементный состав сорбентов, %

Table 1. Elemental composition of sorbents, %

№ образца	Сорбент	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	Fe ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	C
1	Вермикулит + 12% HCl	93,1	1,6	2,2	0,6	0,8	-	0,6	-
2	Каолинит природный	39,0	56,2	0,2	1,9	0,8	-	1,6	-
3	Каолинит 600°C	37,3	58,2	0,2	1,9	0,6	-	1,6	-
4	Нонтронит природный	36,5	36,6	-	14,2	9,5	-	1,7	-
5	Нонтронит + 3% хитозан	32,8	35,1	-	11,5	8,7	-	1,2	4,5
6	Нонтронит 600°C	33,4	39,6	-	13,8	9,4	-	2,4	-
7	Цеолит природный	72,3	17,1	3,6	4,3	3,8	11	0,3	-
8	Цеолит + 3% хитозан	70,9	14,7	3,6	4,6	1,6	0,9	0,2	4,5–3,5

Первые шесть образцов алюмосиликатов были использованы для сорбции антибиотиков. Эти алюмосиликаты имеют слоистую структуру. Для адсорбции эндотоксинов лучше зарекомендовал себя цеолит, модифицированный хитозаном, который имеет трехмерную структуру [35].

Таблица 2. Физико-химические характеристики сорбентов

Table 2. Physical and chemical characteristics of sorbents

№ образца	Сорбент	$S_{уд}$, м ² /г	$V_{уд}$, см ³ /г	$d_{пор}$, нм	Размер частиц, нм
1	Вермикулит +12% HCl	640,0	0,48	3-4	8,0
2	Каолинит природный	93,3	0,15	9-10	93,0
3	Каолинит 600°C	76,4	0,16	13-14	158,0
4	Нонтронит 600°C	37,7	0,10	10-11	260,0
5	Нонтронит+ 3% хитозан	42,5	0,11	10-11	137,0
6	Цеолит природный	10,5	0,08	3-4	295,0
7	Цеолит + 3% хитозан	14,1	0,05	2-3	280,0

Анализ данных таблиц 1 и 2 показал, что вермикулит, обработанный 12% HCl (сорбент № 1), имеет наиболее развитую поверхность (табл. 2), но в связи с различным содержанием кремния, алюминия, кальция, железа (табл. 1), можно предполагать, что сорбция антибиотиков будет зависеть не только от физических характеристик, но и от состава сорбентов. Это подтверждает тот факт, что вермикулит обработанный 12% HCl при наличии развитой поверхности имеет не лучшие сорбционные характеристики (табл. 3).

Таблица 3. Данные сорбции левомецетина, тетрациклина, цефазолина, ципрофлоксацина в статических условиях

Table 3. Sorption data of levomycetin, tetracycline, cefazolin, ciprofloxacin under static conditions

№ образца	Левомецетин		Тетрациклин		Цефазолин		Ципрофлоксацин	
	степень сорбции, %	степень извлечения, %	степень сорбции, %	степень извлечения, %	степень сорбции, %	степень извлечения, %	степень сорбции, %	степень извлечения, %
1	40,2	45,2	> 99,0	< 1,0	73,0	< 1,0	99,0	< 1,0
2	48,7	17,9	> 99,0	< 1,0	49,2	< 1,0	89,3	< 1,0
3	43,7	29,6	> 99,0	< 1,0	56,3	< 1,0	87,7	< 1,0
4	46,1	31,0	> 99,0	< 1,0	49,4	18,7	> 99,0	< 1,0
5	50,5	28,3	> 99,0	< 1,0	56,4	19,3	> 99,0	< 1,0

Максимальная сорбция для всех сорбентов наблюдается для тетрациклина и ципрофлоксацина, что, по-видимому, связано с особенностями молекулярного строения этих антибиотиков. Сорбция падает от левомецетина к цефазолину. В ряду сорбентов № 5 → № 2 → № 4 → № 3 → № 1 сорбция по левомецетину падает (табл. 3), в то время как удельная поверхность падает в обратном порядке в ряду сорбентов № 1 → № 2 → № 3 → № 4 → № 5 (табл. 2), что свидетельствует о влиянии в большей степени состава сорбента (табл. 1). Из сравнения этих зависимостей можно сказать, что величина сорбции определяется структурой и характером реакционных центров молекул антибиотиков. Наибольшей сорбционной активностью отличается нонтронит,

модифицированный хитозаном (сорбент № 5) и при этом он имеет наибольшее содержание железа. Смыв антибиотиков дистиллированной водой легко протекает только для левомицетина, и величина извлечения (смыва) падает в ряду сорбентов № 1 → № 4 → № 5 → № 3 → № 2, такая зависимость является обратной процессу сорбции, что так же соответствует уменьшению содержания железа в сорбенте.

Таблица 4. Степень поглощения антибиотиков в условиях конкурентной сорбции в статических условиях

Table 4. The degree of absorption of antibiotics in conditions of competitive adsorption in static conditions

№ образца	Степень поглощения, %				Суммарная сорбция
	Левомецетин	Тетрациклин	Цефазолин	Ципрофлоксацин	
1	52,5	> 99,0	> 99,0	> 99,0	88,1
2	38,9	> 99,0	35,4	82,4	64,2
3	48,4	> 99,0	39,0	78,4	66,4
4	32,9	> 99,0	49,0	> 99,0	70,5
5	25,6	> 99,0	39,2	> 99,0	66,2

Суммарная величина конкурентной сорбции антибиотиков падает в ряду сорбентов № 1 → № 4 → № 5 → № 3 → № 2, что совпадает с изменением удельной площади сорбентов.

Для установления минимально необходимого времени полной сорбции антибиотика сорбентом исследовано сорбционное равновесие для антибиотиков левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина и сорбентов: вермикулита, обожженного и необожженного каолинита и монтмориллонитовой глины, модифицированной хитозаном. Зависимость степени поглощения антибиотика сорбентом от времени сорбции представлена графически на рис. 1–4.

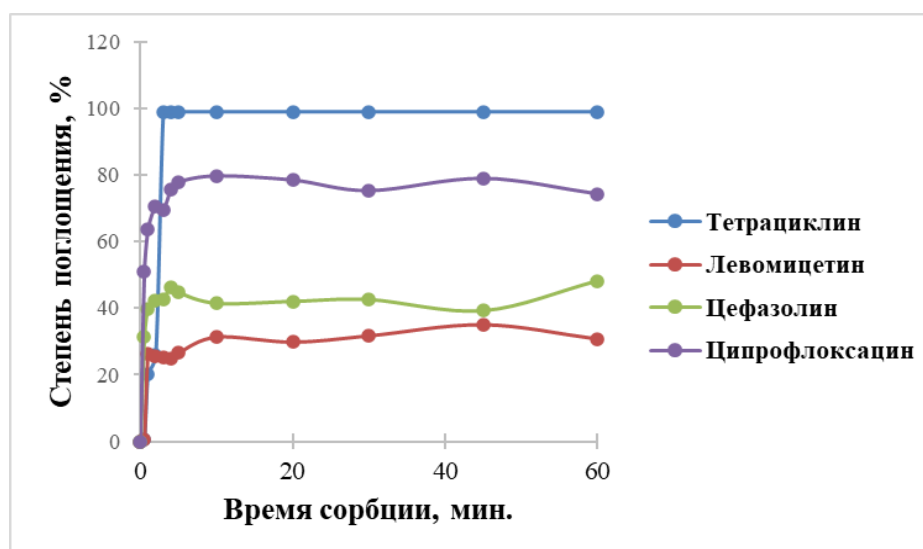


Рис. 1. Зависимость степени поглощения антибиотиков от времени сорбции для обожженного каолинита.

Fig. 1. Dependence of the degree of adsorption of antibiotics on the time of sorption for fired kaolinite.

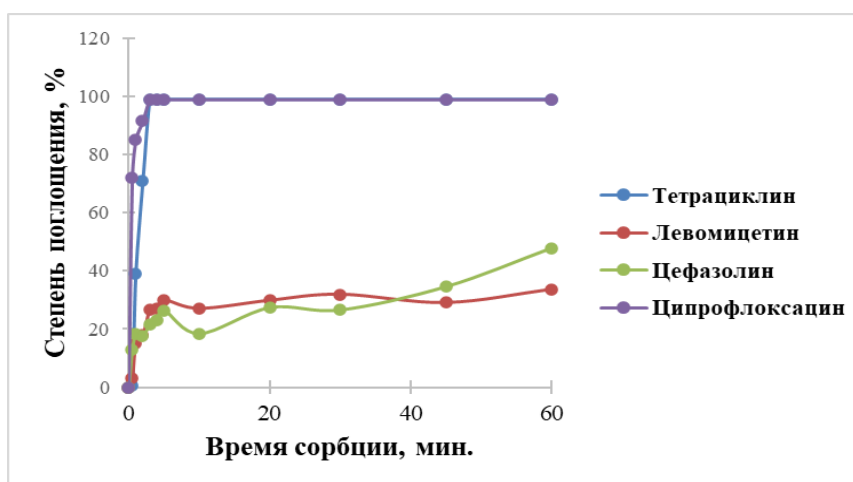


Рис. 2. Зависимость степени поглощения антибиотиков от времени сорбции для монтмориллонитовой глины, модифицированной хитозаном.

Fig. 2. Dependence of the degree of adsorption of antibiotics on the time of sorption for montmorillonite clay modified with chitosan.

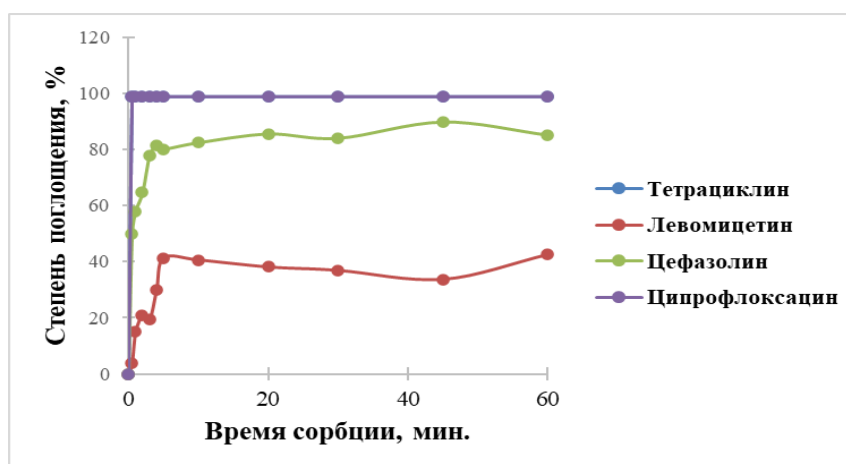


Рис. 3. Зависимость степени поглощения антибиотиков от времени сорбции для вермикулита (степени извлечения тетрациклина и ципрофлоксацина совпадают).

Fig. 3. The dependence of the degree of adsorption of antibiotics on the adsorption time for vermiculite (degrees of extraction of tetracycline and ciprofloxacin are the same).

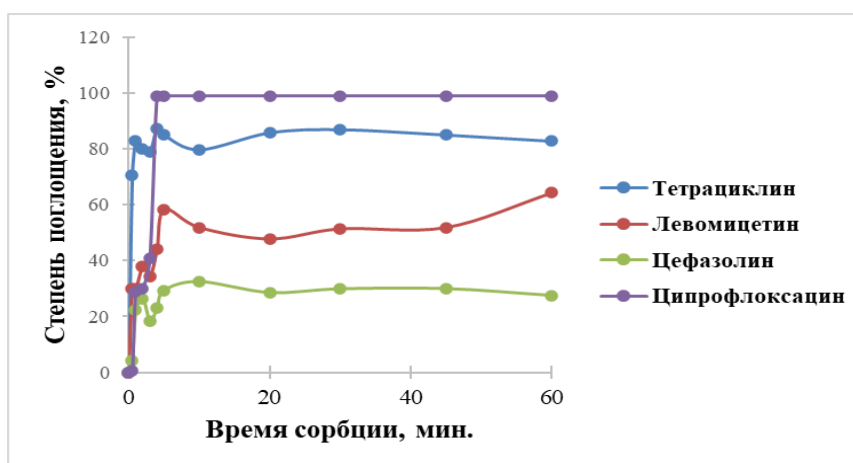


Рис. 4. Зависимость степени поглощения антибиотиков от времени сорбции для необожженного каолинита.

Fig. 4. Dependence of the degree of adsorption of antibiotics on the time of adsorption for unfired kaolinite.

Скорость сорбции тетрациклина и ципрофлоксацина на вермикулите (сорбент № 1) максимальна первые 1 – 2 минуты, на всех остальных сорбентах равновесие наступает в первые 3 – 5 минут. Здесь главную роль играет высокая величина удельной поверхности.

Для сорбентов № 4 и № 5 динамическое равновесие наступает при поглощении 40% (№ 4) и 35% (№ 5) для цефазолина и левомицетина. По-видимому, здесь главную роль играет внутренний удельный объем сорбентов № 4 и № 5, который является наименьшим по сравнению с сорбентами № 1 и № 2 (табл. 2).

На модельной системе, состоящей из хозяйственно-бытовых сточных вод с внесенными в них антибиотиками (левомицетин, тетрациклин, цефазолин и ципрофлоксацин) проведено исследование возможности применения вермикулита, модифицированного соляной кислотой, для очистки водных объектов от антибиотиков. Тетрациклин, цефазолин и ципрофлоксацин сорбируются полностью при массах внесенных антибиотиков от 1,00 мг до 4,00 мг суммарно. Эффективность поглощения антибиотиков из водных объектов вермикулитом, модифицированным соляной кислотой, наблюдается при сорбции, как в статическом, так и в динамическом режимах. Мутность исходной сточной воды перед внесением антибиотиков составляла 4,2 ЕМФ, содержание взвешенных веществ – 467 мг/дм³. После очистки воды от антибиотиков при помощи вермикулита, модифицированного соляной кислотой, мутность воды составила 0,12 ЕМФ, содержание взвешенных веществ – 29 мг/дм³.

Также было проведено исследование сорбции эндотоксинов (липополисахаридов), являющихся побочными продуктами распада клеток бактерий. В качестве модельных растворов, содержащих эндотоксин, были использованы растворы ЛПС *E. coli* или *Yersinia enterocolitica* с концентрацией 2 мг/мл. Для очистки медицинских растворов для инъекций от этих эндотоксинов были использованы природный цеолит (сорбент № 6) и цеолит, модифицированный 3% раствором хитозана (сорбент № 7). Для анализа содержания эндотоксина в растворах до и после инкубации с цеолитами использовали специфическую реакцию кислых групп ЛПС с 2,2'-диметилметиленовым голубым (голубой Тейлора), так как липидный и коровый компоненты ЛПС содержат отрицательно заряженные группы (фосфатные и карбоксильные).

В результате проведения анализа с голубым Тейлора супернатантов модельных растворов после их инкубации с 200 мл цеолитов было показано, что эффективность сорбции при использовании сорбента № 7 выше, чем для сорбента № 6 и составляет для *Y. Enterocolitica* 42,47 и 81,73%, а для *E. Coli* 52,50 и 90,94% соответственно.

Далее мы использовали метод ВЭЖХ для изучения влияния времени и температуры инкубации, а также количества сорбента, необходимого для более полного связывания ЛПС *Y. Enterocolitica*.

Количество сорбированного ЛПС зависит от времени инкубации: связывание эндотоксина цеолитами повышается с увеличением времени. Как

видно из рис. 5, наибольшей активностью обладает сорбент № 7, который связывает ЛПС до 93%.

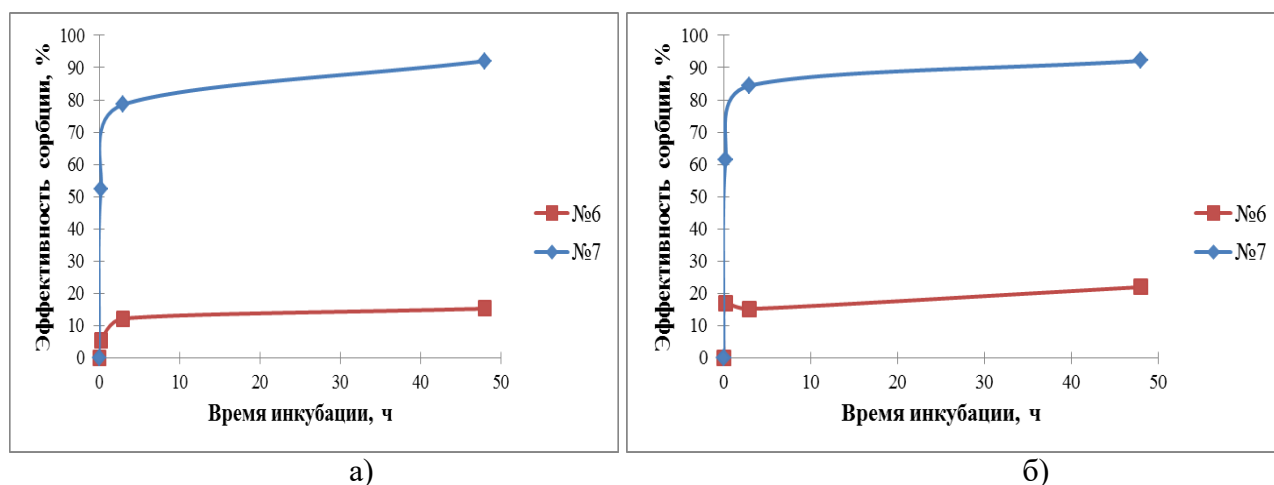


Рис. 5. Эффективность сорбции ЛПС цеолитами №6 и 7 в зависимости от времени инкубации при температурах: а) 25°C и б) 37°C.

Fig. 5. The efficiency adsorption of lipopolysaccharides by zeolites No. 6 and 7 depending on the incubation time at temperatures: a) 25°C and b) 37°C.

Для сорбентов № 6 и 7 были подобраны оптимальные соотношения ЛПС–цеолит для быстрого (инкубация не более 15 минут) и эффективного удаления эндотоксина из раствора. Для этого модельный раствор, содержащий ЛПС (при концентрации, равной 2 мг/мл), был инкубирован в течение пятнадцати минут с определенным количеством цеолита, а затем была рассчитана эффективность сорбции.

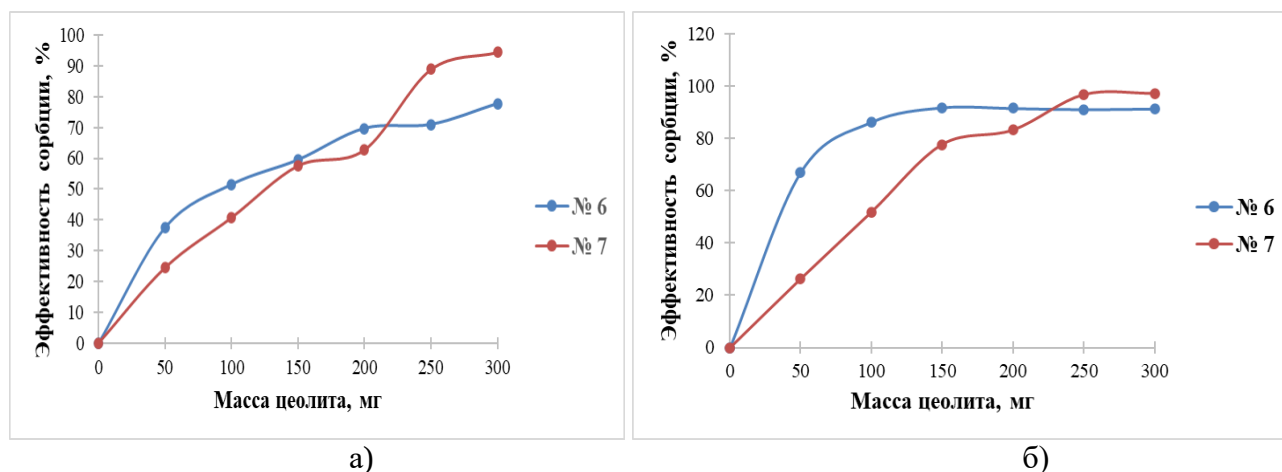


Рис. 6. Эффективность сорбции ЛПС цеолитами № 6 и 7 в зависимости от массы сорбентов при температурах: а) 25°C и б) 37°C.

Fig. 6. The efficiency of adsorption of lipopolysaccharides by zeolites No. 6 and 7 depending on the mass of sorbents at temperatures: a) 25°C and b) 37°C.

При 25°C требуется большее количество сорбента для полного связывания эндотоксина. Повышение температуры приводит к увеличению эффективности сорбции, что характерно для двух типов сорбентов. Согласно полученным данным (рис. 6), для сорбента № 6 максимальная сорбция (91%)

достигается при 37°C при использовании 150 мг сорбента, однако дальнейшее увеличение количества сорбента не приводит к увеличению связывания ЛПС. Для сорбента № 7 характерно повышение эффективности сорбции с увеличением количества сорбента, которое достигает максимума при 37°C, то есть при температуре живого существа; 250 мг сорбента способны связывать до 97% ЛПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Сорбенты, на основе природных и модифицированных алюмосиликатов различной природы и состава показали возможность их использования для очистки сточных вод промышленных предприятий от антибиотиков. Определен состав и физико-химические характеристики природных алюмосиликатов и их модифицированных форм. Исследована сорбция левомицетина, тетрациклина, цефазолина и ципрофлоксацина на природных и модифицированных формах алюмосиликатов в статических и динамических условиях. Выявлены зависимости величин сорбции от состава и структуры сорбента. Показано, что при сорбции смеси антибиотиков основную роль играет величина удельной поверхности, а емкость в динамических условиях определяется величиной удельного объема сорбента. Исследована сорбция эндотоксинов природным и модифицированным хитозаном цеолитами. Показано, что модифицированный цеолит является эффективным сорбентом липополисахаридов и связывает до 97% ЛПС.

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

CONFLICT OF INTERESTS:

The authors declare no conflict of interests.

Список литературы:

1. Баренбойм Г.М., Чиганова М.А. (2012). Загрязнение поверхностных и сточных вод лекарственными препаратами. *Вода: химия и экология*, 10, 40–46.
2. Гельман М.А., Наркевич И.А. (2013). Лекарственные средства в окружающей среде. *Журнал о российском рынке лекарств и медицинской технике*, 2, 50–54.
3. Давыдов А.С., Алешина Н.И., Шепталов В.Б. (2010). Очистка сточных вод убойного цеха птицефабрики и жилого поселка. *Вестник алтайского государственного аграрного университета*, 3(65), 44–48.
4. Зуева С.Б., Ильина Н.М., Семенихин О.А., Епифанова А.А., Петухова Л.Г. (2009). Технологические схемы очистки сточных вод мясоперерабатывающих предприятий. *Вестник воронежского государственного технического университета*, 1(5), 51–53.
5. Inyinbor A.A., Bello O.S., Fadiji A.E., Inyinbor H.E. (2018). Threats from antibiotics: A serious environmental concern. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 784–794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.056>.
6. Мухундинова Н.А., Рычкова М.И., Тюмина Е.А., Вихарева Е.В. (2015). Фармацевтические соединения на основе азотсодержащих гетероциклов – новый класс загрязнителей

- окружающей среды (обзор). *Вестник Пермского университета. Серия: Биология*, 1, 65–76.
7. Balcioglu I.A., Otker M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O₃ and O₃/H₂O processes. *Chemosphere*, 50, 85–95.
8. Wu C., Zhou Y., Sun X., Fu L. (2018). The recent development of advanced wastewater treatment by ozone and biological aerated filter. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 8315–8329. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1393-8>.
9. Qiang Z., Macauley J.J., Mormile M.R., Surampalli R., Adams C.D. (2006). Treatment of Antibiotics and Antibiotic Resistant Bacteria in Swine Wastewater with Free Chlorine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8144–8156.
10. Proia L., Anzil A., Subirats J., Dorrego C., Farre M., Llorca M., Balcazar J.L., Servais Priere P. (2018). Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, 206, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.163>
11. Сорокина И.Д., Дресвянников А.Ф. (2009). Получение, физико-химические эксплуатационные свойства железоалюминиевого коагулянта для очистки природных и сточных вод. *Вода: химия и экология*, 9, 16–21.
12. Song Z., Ma Y., Li C. (2019). The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO₂/graphene nanocomposite. *Science of the Total Environment*, 651, 580–590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.240>
13. Zheng W., Wen X., Zhang B., Oiu Y. (2019). Selective effect and elimination of antibiotics in membrane bioreactor of urban wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 6, 1293–1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.400>
14. Gao X.J., Fan X.J., Chen X.P., Ge Z.Q. (2018). Immobilized β -lactamase on Fe₂O₄ magnetic nanoparticles for degradation of β -lactam antibiotics in wastewater. *International Journal of Environment Science and Technology*, 15, 2203–2212. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1596-4>.
15. Yin K., Deng L., Luo J., Crittenden J., Liu C., Wei Y., Wang L. (2018). Destruction of phenicol antibiotics using the UV/H₂O₂ process: Kinetics, byproducts, toxicity evaluation and trichloromethane formation potential. *Chemical Engineering Journal*, 351, 867–877. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.164>.
16. Mansour F., Al-Hindi M., Yahfoufi R., Ayoub G.M., Ahmad M.N. (2018). The use of activated carbon for the removal of pharmaceutical from aqueous solutions: a review. *Reviews in Environment Science and Biotechnology*, 17, 109–145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>
17. Кормош Е.В., Алябьева Т.М., Погорелова А.Г. (2011). Химико-минералогические аспекты возможности использования глин Белгородской области в разработке сорбентов для очистки сточных вод. *Фундаментальные исследования: технические науки*, 8, 131–135.
18. Павлюченко Ю.А., Соколова Л.И., Шапкин Н.П. (2015). Исследование возможности применения природных алюмосиликатов для очистки сточных вод рыбозаводов от антибиотиков. *Национальная ассоциация ученых*, 2(7), 160–161.
19. Шапкин Н.П., Папынов Е.К., Хальченко И.Г., Жамская Н.Н., Каткова С.А., Апанасенко О.А., Шкуратов А.Л. (2010). Разработка комплексного метода очистки сточных вод. *Биотехносфера*, 5-6(11-12), 12–14.
20. Шапкин Н.П., Колесников А.Б., Апанаскевич А.А., Скобун А.С. (2001). Органоминеральные сорбенты нового поколения. Материалы VI Международной конференции «Новые перспективы в исследовании хитина и хитозана». М. С. 259–263.
21. Shapkin, N.P., Khal'chenko, I.G., Ermak, I.M., Razov, V.I., Leont'ev, L.B. (2016). Organic-inorganic composites of different purposes on the basis of natural silicates and biopolymers. *Journal of Bionanoscience*, 9(5), 430–434. <https://doi.org/10.1166/jbns.2016.1398>

22. Shapkin N. P., Razov V. I., Mayorov V. I., Khal'cheko I. G., Shkuratov A. L., Korochentsev V. V. (2016). Studies of natural kaolinite and its modified forms. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61(11), 1519–1528. <https://doi.org/10.1134/S003602361611019X>
23. Шапкин Н.П., Поляков В.Ю., Шапкина В.Я., Сибирцев Ю.Т., Рассказов В.А. (2002). Химическая модификация поверхности природных цеолитов. *Известия вузов. Серия «Химия и химическая технология»*, 45(2), 101–106.
24. Shapkin N.P., Maiorov V.I., Leont'ev L.B., Shkuratov A.L., Shapkina V.Ya., Khal'chenko I.G. (2014). A Study of the Adsorption Properties of Modified Layered Silicate. *Colloid Journal*, 76, 746–752. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14060155>
25. Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Khal'chenko I.G., Panasenkov A.E., Maiorov V.Y., Razov V.I., Kaidalova T.A., Papynov E.K. (2017). Chemical modification of natural clays. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 62(9), 1209–1214. <https://doi.org/10.1134/S0036023617090121>.
26. Соколова Л.И., Белюстова К.О., Привар Ю.О., Шапкин Н. П., Разов В. И. (2015). Определение антибиотиков (левомицетина и тетрациклина) в пищевых продуктах с различными матрицами. *Техника и технология пищевых производств*, 38(3), 146–152.
27. Dyer A., Jozefowicz L. C. (1992). The removal of thorium from aqueous solutions using zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 159(1), 47 – 62.
28. Lukas P., Hlozek P., Foldesova M. (1992). Sorption ability of chemically treated clinoptilolites with regard to cobalt and cesium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 164(4), 241–246. <https://doi.org/10.1007/BF02165279>
29. Hlozek P., Foldesova M., Lukas P. (1992). Study of sodium hydroxide-treated clinoptilolites and their physical and ion-exchange characteristics with regard to cesium(1+) and cobalt(2+). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 165(3), 175–183. <https://doi.org/10.1007/BF02172240>
30. Овчаренко Ф.Д., Бобонич Ф.М., Волков А.А. (1987). Кислотная активация морденитсодержащего туфа. *Украинский химический журнал*, 53(12), 1267–1271.
31. Davydova V. N., Bratskaya S. Yu., Gorbach V. I., Solov'eva T. F., Kaca W., Yermak I. M. (2008). Comparative study of electrokinetic potentials and binding affinity of lipopolysaccharides-chitosan complexes. *Biophysical Chemistry*, 136(1), 1–6.
32. Ермак И.М., Горбач В.И. Полякова А.М., Астринан О.С., Лукьянов П.А., Соловьева Т.Ф., Малеев В.В., Оводов Ю.С. (1994). Водорастворимый комплекс липополисахарида-хитозан и его влияние на агрегацию тромбоцитов. *Биологические мембраны*, 11(5), 496–500.
33. Пат. 2184607 РФ. 2002.
34. Пат. 2612294 РФ. 2017.
35. Shapkin N.P., Ermak I.M., Razov V.I., Davydova V.N., Khalchenko I.G., Shkuratov A.L. (2013). Derivation of organo-modified aluminosilicates for clearing of biosolutions. *International Journal of Latest Research in Science and technology*, 2(5), 37–41.

References:

1. Barenboim G.M., Chiganova M.A. (2012). Pollution of surface and wastewater with drugs. *Water: chemistry and ecology*, 10, 40–46 (in Russ).
2. Gelman M.A., Narkevich I.A. (2013). Medicines in the environment. *Journal about the Russian market of medicines and medical equipment*, 2, 50–54 (in Russ).
3. Davydov A.S., Aleshina N.I., Sheptalov V.B. (2010). Wastewater treatment of the slaughterhouse of a poultry farm and a residential village. *Bulletin of the Altai State Agrarian University*, 3(65), 44–48 (in Russ).
4. Zueva S.B., Il'ina N.M., Semenikhin O.A., Epifanova A.A., Petukhova L.G. (2009). Technological schemes for wastewater treatment of meat processing enterprises. *Bulletin of the Voronezh State Technical University*, 1(5), 51–53 (in Russ).

5. Inyinbor A.A., Bello O.S., Fadiji A.E., Inyinbor H.E. (2018). Threats from antibiotics: A serious environmental concern. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6, 784–794. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2017.12.056>
6. Mukhundinova N.A., Rychkova M.I., Tyumina E.A., Vikhareva E.V. (2015). Pharmaceutical compounds based on nitrogen-containing heterocycles – a new class of environmental pollutants (review). *Bulletin of the Perm University. Series: Biology*, 1, 65–76 (in Russ).
7. Balcioglu I.A., & Otker M. (2003). Treatment of pharmaceutical wastewater containing antibiotics by O_3 and O_3/H_2O processes. *Chemosphere*, 50, 85–95.
8. Wu C., Zhou Y., Sun X., & Fu L. (2018). The recent development of advanced wastewater treatment by ozone and biological aerated filter. *Environmental Science and Pollution Research*, 25, 8315–8329. <https://doi.org/10.1007/s11356-018-1393-8>
9. Qiang Z., Macauley J.J., Mormile M.R., Surampalli R., & Adams C.D. (2006). Treatment of Antibiotics and Antibiotic Resistant Bacteria in Swine Wastewater with Free Chlorine. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 8144–8156.
10. Proia L., Anzil A., Subirats J., Dorrego C., Farre M., Llorca M., Balcazar J.L., & Servais Priere P. (2018). Antibiotic resistance in urban and hospital wastewaters and their impact on a receiving freshwater ecosystem. *Chemosphere*, 206, 70–82. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.04.163>
11. Sorokina I.D., & Dresvyannikov A.F. (2009). Obtaining, physical and chemical operational properties of iron-aluminum coagulant for the treatment of natural and wastewater. *Water: chemistry and ecology*, 9, 16–21 (in Russ).
12. Song Z., Ma Y., & Li C. (2019). The residual tetracycline in pharmaceutical wastewater was effectively removed by using MnO_2 /graphene nanocomposite. *Science of the Total Environment*, 651, 580–590. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.09.240>
13. Zheng W., Wen X., Zhang B., & Oiu Y. (2019). Selective effect and elimination of antibiotics in membrane bioreactor of urban wastewater treatment plant. *Science of the Total Environment*, 6, 1293–1303. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.07.400>
14. Gao X.J., Fan X.J., Chen X.P., & Ge Z.Q. (2018). Immobilized β -lactamase on Fe_2O_4 magnetic nanoparticles for degradation of β -lactam antibiotics in wastewater. *International Journal of Environment Science and Technology*, 15, 2203–2212. <https://doi.org/10.1007/s13762-017-1596-4>
15. Yin K., Deng L., Luo J., Crittenden J., Liu C., Wei Y., & Wang L. (2018). Destruction of phenicol antibiotics using the UV/ H_2O_2 process: Kinetics, byproducts, toxicity evaluation and trichloromethane formation potential. *Chemical Engineering Journal*, 351, 867–877. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.164>
16. Mansour F., Al-Hindi M., Yahfoufi R., Ayoub G.M., & Ahmad M.N. (2018). The use of activated carbon for the removal of pharmaceutical from aqueous solutions: a review. *Reviews in Environment Science and Biotechnology*, 17, 109–145. <https://doi.org/10.1007/s11157-017-9456-8>
17. Kormosh E.V., Alyabyeva T.M., & Pogorelova A.G. (2011). Chemical and mineralogical aspects of the possibility of using clays of the Belgorod region in the development of sorbents for wastewater treatment. *Basic Research: Engineering Sciences*, 8, 131–135 (in Russ).
18. Pavlyuchenko Yu.A., Sokolova L.I., & Shapkin N.P. (2015). Investigation of the possibility of using natural aluminosilicates for the treatment of wastewater from fish factories from antibiotics. *National Association of Scientists*, 2(7), 160–161 (in Russ).
19. Shapkin N.P., Papynov E.K., Khalchenko I.G., Zhamaskaya N.N., Katkova S.A., Apanasenko O.A., & Shkuratov A.L. (2010). Development of an integrated method for wastewater treatment. *Biotechnosphere*, 5-6(11-12), 12–14 (in Russ).
20. Shapkin N.P., Kolesnikov A.B., Apanaskevich A.A., & Skobun A.S. (2001). Organomineral sorbents of a new generation. Proceedings of the VI International Conference “New Perspectives in the Study of Chitin and Chitosan”. M. S. 259–263 (in Russ).

21. Shapkin, N.P., Khal'chenko, I.G., Ermak, I.M., Razov, V.I., & Leont'ev, L.B. (2016). Organic-inorganic composites of different purposes on the basis of natural silicates and biopolymers. *Journal of Bionanoscience*, 9(5), 430–434. <https://doi.org/10.1166/jbns.2016.1398>
22. Shapkin N.P., Razov V.I., Mayorov V.I., Khal'cheko I.G., Shkuratov A.L., & Korochentsev V.V. (2016). Studies of natural kaolinite and its modified forms. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 61(11), 1519–1528. <https://doi.org/10.1134/S003602361611019X>
23. Shapkin N.P., Polyakov V.Yu., Shapkina V.Ya., Sibirtsev Yu.T., & Rasskazov V.A. (2002). Chemical modification of the surface of natural zeolites. *News of higher educational institutions. Chemistry and chemical technology series*, 45(2), 101–106 (in Russ).
24. Shapkin N.P., Maiorov V.I., Leont'ev L.B., Shkuratov A.L., Shapkina V.Ya., & Khal'chenko I.G. (2014). A Study of the Adsorption Properties of Modified Layered Silicate. *Colloid Journal*, 76, 746–752. <https://doi.org/10.1134/S1061933X14060155>
25. Shapkin N.P., Leont'ev L.B., Khal'chenko I.G., Panasenkov A.E., Maiorov V.Y., Razov V.I., Kaidalova T.A., & Papynov E.K. (2017). Chemical modification of natural clays. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 62(9), 1209–1214. <https://doi.org/10.1134/S0036023617090121>
26. Sokolova L.I., Belyustova K.O., Prvar Yu.O., Shapkin N.P., & Razov, V.I (2015). Determination of antibiotics (levomycetin and tetracycline) in food products with various matrices. *Technique and technology of food production*, 38(3), 146–152 (in Russ).
27. Dyer A., & Jozefowicz L.C. (1992). The removal of thorium from aqueous solutions using zeolites. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 159(1), 47–62.
28. Lukas P., Hlozek P., Foldesova M. (1992). Sorption ability of chemically treated clinoptilolites with regard to cobalt and cesium. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 164(4), 241–246. <https://doi.org/10.1007/BF02165279>
29. Hlozek P., Foldesova M., & Lukas P. (1992). Study of sodium hydroxide-treated clinoptilolites and their physical and ion-exchange characteristics with regard to cesium(1+) and cobalt(2+). *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 165(3), 175–183. <https://doi.org/10.1007/BF02172240>
30. Ovcharenko F.D., Bobonich F.M., Volkov A.A. (1987). Acid activation of mordenite-bearing tuff. *Ukrainian Chemical Journal*, 53(12), 1267–1271 (in Russ).
31. Davydova V. N., Bratskaya S. Yu., Gorbach V. I., Solov'eva T. F., Kaca W., & Yermak I. M. (2008). Comparative study of electrokinetic potentials and binding affinity of lipopolysaccharides-chitosan complexes. *Biophysical Chemistry*, 136(1), 1–6.
32. Ermak I.M., Gorbach V.I. Polyakova A.M., Astrinan O.S., Lukyanov P.A., Solovieva T.F., Maleev V.V., & Ovodov Yu.S. (1994). Water-soluble lipopolysaccharide-chitosan complex and its effect on platelet aggregation. *Biological membranes*, 11(5), 496–500 (in Russ).
33. Pat. 2184607 RF. 2002.
34. Pat. 2612294 RF. 2017.
35. Shapkin N.P., Ermak I.M., Razov V.I., Davydova V.N., Khalchenko I.G., & Shkuratov A.L. (2013). Derivation of organo-modified aluminosilicates for clearing of biosolutions. *International Journal of Latest Research in Science and technology*, 2(5), 37–41.