

УДК 54.066

UDC 54.066

02.00.00 Химические науки

Chemical sciences

ИЗУЧЕНИЕ АНТИОКСИДАНТНЫХ СВОЙСТВ ЭНТЕРОСОРБЕНТА, ПОЛУЧЕННОГО В РЕЗУЛЬТАТЕ АДСОРБЦИИ НА КРАХМАЛЕ ФЕРМЕНТОВ-АНТИОКСИДАНТОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ КОРНЯ ХРЕНА

THE STUDY OF ENTEROSORBENT ANTIOXIDANT PROPERTIES OBTAINED OF ADSORPTION ON STARCHES OF ENZYME-ANTIOXIDANTS DELIVERED FROM ROOTS OF HORSERADISH

Капизова Альфия Мансуровна
к.х.н., доцент

Kapizova Alfiya Mantsurovna
Cand.Chem.Sci, docent

Малачиева Ханика Зубайриевна
магистрант
*Астраханский государственный университет,
г. Астрахань, Россия*

Malachieva Hanica Zubairievna
master student
Astrakhan State University, Astrakhan, Russia

Омариева Луиза Ванатиевна
Руководитель испытательного центра
*Дагестанский аграрный университет и М.М.
Джамбулова, г. Махачкала, Республика Дагестан,
Россия*

Omarieva Louisa Vanatievna
the head of the test center
*Dagestan Agricultural University named after
M.M. Dzhabulov, Makhachkala, Republic of Dage-
stan, Russia*

Юнусова Фатима Магомедбаговна
к.х.н., доцент

Yunusova Fatima Magomedbagovna
Cand.Chem.Sci, docent

Исмаилова Фариза Османовна
к.х.н., старший преподаватель
*Дагестанский государственный университет
г. Махачкала, Республика Дагестан, Россия*

Ismayilova Fariza Osmanovna
Cand.Chem.Sci, Senior Lecturer
*Dagestan State University,
Makhachkala, Republic of Dagestan, Russia*

Арсланова Альбина Сабировна
Учитель химии высшей категории
*МБОУ г. Астрахани «Гимназия №4», Астрахань,
Россия*

Arslanova Albina Sabirovna
Chemistry teacher of the highest category
*MBEE of Astrakhan «Gymnasium №4», Astrakhan,
Russia*

Статья посвящена изучению сорбции ферментов-антиоксидантов, содержащихся в корне хрена на крахмале с целью создания энтеросорбента с антиоксидантными свойствами. Для достижения поставленной цели нами были изучены изотермы сорбции, рассчитаны константы, термодинамические параметры (изменение энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала); изучена кинетика сорбции ферментов-антиоксидантов на крахмале и рассчитаны основные характеристики. На основе полученных экспериментальных данных был разработан способ получения энтеросорбента - антиоксиданта на основе крахмала. Готовый сорбент представляет собой белый порошок с запахом и без вкуса. В воде и биологических жидкостях не растворяется. Энтеросорбент может быть использован для защиты желудочно-кишечного тракта человека и животных от самых разнообразных пероксидов и окислителей. Результаты изучения сорбции ферментов-антиоксидантов на крахмале стали основой для изучения антиоксидантных свойств полученного энтеросорбента. Результаты

The article is devoted to study of adsorption of enzymes, antioxidants contained in horseradish root on starch to create enterosorbent with anti-oxidant properties. For this goal we have studied adsorption isotherm calculated constants, thermodynamic parameters (change of enthalpy, entropy, and isobaric-isothermal potential); sorption kinetics of enzyme-antioxidants on starch and calculate the main characteristics. The method of producing of enterosorbent - antioxidant on based starches has been developed based on the experimental data. The ready sorbent is a white powder having no taste and smell. In biological fluids and water, it is insoluble. The enterosorbent on starch does not dissolve in water and biological fluids. It is the solid component. This enterosorbent can be used to protect the gastrointestinal tract of humans and animals against a wide variety of oxidants and peroxide. The results of this work will form the basis for the study of the antioxidant properties of the resulting enterosorbent. The results showed that during the tests, the enterosorbent on the starch showed good antioxidant properties. It has high antioxidant activity with respect

показали, что во время испытаний энтеросорбент на крахмале хорошо проявлял антиоксидантные свойства. Он обладает высокой антиоксидантной активностью по отношению к пероксиду водорода

to hydrogen peroxide

Ключевые слова: ФЕРМЕНТЫ-АНТИОКСИДАНТЫ, ЭНТЕРОСОРБЕНТ, ЭНТЕРОСОБЕНТ-АНТИОКСИДАНТ

Keywords: ENZYME-ANTIOXIDANTS, ENTEROSORBENT, ENTEROSOBENT ANTIOXIDANT

Doi: 10.21515/1990-4665-130-015

Антиоксиданты — группа биологически активных соединений, содержащихся в пище и нейтрализующих в организме свободные радикалы — нестабильные атомы и соединения, которые образуются в ходе нормального обмена веществ и присутствуют в окружающей среде, но, накапливаясь сверх меры, становятся опасными. Также антиоксиданты замедляют процесс старения, снижают риск возникновения у человека рака, сердечнососудистых заболеваний, мышечной дистрофии и др. Однако курение, стрессы, экология только способствуют уменьшению антиоксидантов.

Одним из способов защиты населения от различных оксидантов является использование энтеросорбентов, в состав которых входят и мощные биологические антиоксиданты.

Энтеросорбенты – особая группа медицинских препаратов, которые связывают присутствующие внутри желудочно-кишечного тракта экзогенные и эндогенные соединения, надмолекулярные клетки и структуры с профилактической или лечебной целью. Мощность энтеросорбента зависит от способности его поглощать как можно большее количество бактерий, токсичных веществ, металлов. Естественно, чем она выше, тем больше таких соединений удерживает препарат.

Целью работы явилось изучение антиоксидантных свойств энтеросорбента, полученного в результате адсорбции на крахмале ферментов-антиоксидантов, выделенных из корня хрена.

Для достижения поставленной цели было необходимо:

-изучить изотермы сорбции, рассчитать константы, термодинамические параметры (изменение энтальпии, энтропии и изобарно-изотермического потенциала);

- изучить кинетику сорбции ферментов-антиоксидантов на крахмале и рассчитать основные характеристики;

- разработать способ получения энтеросорбента - антиоксиданта на основе крахмала

- изучить антиоксидантные свойства энтеросорбентов.

Изучение статической сорбции антиоксидантов на крахмале

Изучение статической сорбции антиоксидантов на крахмале проводили при температурах 278, 288 и 298К [1,2]. По результатам титрования строили изотермы сорбции.

На рис. 1 приведены изотермы адсорбции ферментов-антиоксидантов на крахмале.

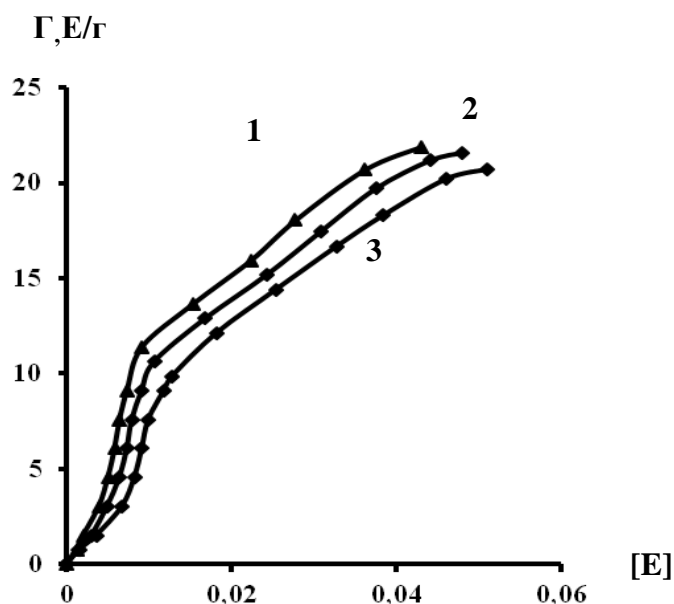


Рис. 1. Изотермы сорбции ферментов-антиоксидантов на крахмале из водной вытяжки хрена:

Изотермы на рис.1 действительно описываются уравнением Фрумкина [1], но дело в том, что между адсорбированными молекулами, преобладающим видом связи являются водородные связи.

Расчеты Γ_{∞} и констант сорбции K_{278} , K_{288} , K_{298} проводили с использованием уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме:

$$\frac{1}{\Gamma} = \frac{1}{\Gamma_{\infty}} + \frac{1}{\Gamma_{\infty} \cdot K} \cdot \frac{1}{c}$$

Для этого строили график в координатах обратной величины сорбции от обратной величины равновесной активности. Отрезок, отсекаемый от оси ординат $1/\Gamma_{\infty}$, а тангенс угла наклона прямой: $tg\alpha = 1/\Gamma_{\infty} \cdot K$.

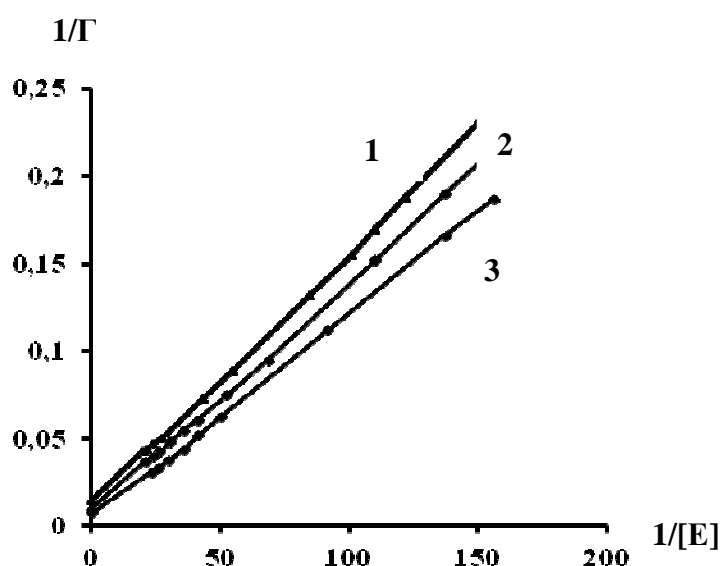


Рис. 2. Зависимость обратной величины сорбции ферментов-антиоксидантов на крахмале из водной вытяжки хрена от обратной величины равновесной активности. 1 – 278 К; 2 – 288 К; 3 – 298 К.

Различие в адсорбции при разных температурах позволило рассчитать термодинамические характеристики адсорбции: изменение энтальпии (ΔH), изобарно-изотермического потенциала (ΔG) и энтропии (ΔS), необходимые для трактовки механизма адсорбции.

Эффективность сорбционных процессов можно оценить по изменению энтальпии адсорбции. Энтальпию адсорбции (ΔH) рассчитывали с использованием уравнения

$$\Delta H = \frac{RT_i T_k \ln \frac{K_k}{K_i}}{T_k - T_i}$$

где T_i и T_k – две температуры, K_i и K_k – соответствующие им константы адсорбции.

Величина изобарно-изотермического потенциала ΔG была рассчитана с использованием уравнения:

$$\Delta G = - R \cdot T \cdot \ln B$$

По формуле:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S$$

рассчитаны величины изменения энтропии сорбции для трех температур.

Результаты расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1.

Основные термодинамические характеристики сорбции ферментов-антиоксидантов на крахмале

Т, К	Константы сорбции, В	Γ_{∞} , Е/г	$-\Delta H$, кДж/моль	$-\Delta G_{298}$, кДж/моль	$-\Delta S_{298}$, Дж/моль·К
278	6,06	66,7	17,9	4,46	42,7
288	7,58				
298	9,99				

Как видно из табл. 1., сорбционная емкость крахмала по отношению к ферментам-антиоксидантам находится на высоком уровне. Термодинамические характеристики сорбции убедительно свидетельствуют об образовании между сорбентом и сорбатом достаточно прочных связей.

Отрицательные значения изменений изобарно-изотермического потенциала и энтальпии свидетельствуют о самопроизвольном экзотермическом процессе.

Изучение кинетики сорбции антиоксидантов на крахмале[1,2]

В чисто прикладном плане изучение кинетики сорбции дает возможность судить о времени, при котором практически все сорбируемое вещество будет поглощено сорбентом.

Результаты опытов приведены на рис. 3 и табл. 2.

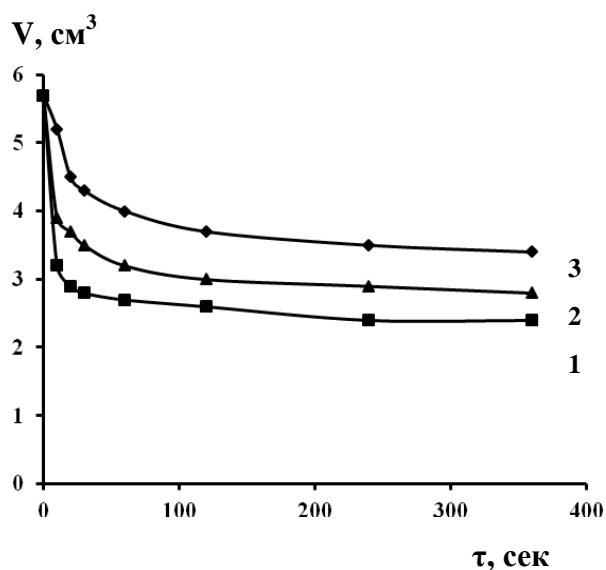


Рис. 3. Кинетика сорбции ферментов-антиоксидантов на крахмале из водной вытяжки хрена. 1 - 278 К, 2- 288 К, 3 - 298 К

Таблица 2.

Основные характеристики кинетики сорбции ферментов - антиоксидантов на крахмале

T, К	Константы скоростей сорбции $K \cdot 10^2, c^{-1}$	$E_{акт},$ кДж/моль·К	$\ln PZ_0$	$-\Delta S^{\#}_{298},$ Дж/моль·К
278	0,8	31,16	3,3	106,1
288	1,8			
298	2,8			

Как видно из рис. 3., для сорбционных процессов при различных температурах характерен достаточно крутой начальный участок изотермы кинетики сорбции, уже в течение первых 5-30 минут контакта сорбируется подавляющее количество ферментов-антиоксидантов.

Изменение энтропии активации формирования активированного адсорбционного комплекса меньше чем изменение энтропии сорбции для случая наступления равновесия. Это означает, что механизм сорбции включает в себя две стадии.

Первая стадия — это стадия закрепления антиоксиданта на сорбенте, согласно данным работы. Так как изменение энтропии для двух процес-

сов отличается на небольшую величину, то возможным вариантом более устойчивого соединения является присоединение других групп к такому же кластеру.

С практической точки зрения важнейшим результатом является то, что ферменты-антиоксиданты с сорбента не вымываются водой. Это, в свою очередь, обеспечивает длительное функционирование антиоксиданта, так как он прочно закреплен на достаточно крупных частицах сорбента. Это позволяет использовать комплекс сорбент - антиоксидант как энтеросорбент.

Энтеросорбент на крахмале в воде и биологических жидкостях не растворяется, это твёрдый компонент, вероятно, его использование может ограничиваться защитой желудочно-кишечного тракта человека и животных от самых разнообразных пероксидов и окислителей.

Получение энтеросорбента

Для получения энтеросорбента - антиоксиданта 2 кг тонкоизмельченного корня хрена вымачивали в 10 дм³ воды в течение 5 часов. Водная вытяжка содержит практически все ферменты - антиоксиданты. В водную вытяжку, освобожденную от хрена, вносили крахмал в соотношении 5:1. Выдерживали смесь при постоянном перемешивании 5 часов при температуре от 5 до 10° С, далее фильтровали через бязевые фильтры [3].

Водную вытяжку отбрасывали, а полученный мокрый сорбент переносили на стеклянную поверхность так, чтобы стекло лежало с небольшим (4–5°) наклоном. При этом избыток влаги легко сходит с сорбента. Сорбент высушивали в токе воздуха при 20-25° С до влажности около 5%.

Готовый сорбент представляет собой белый порошок с запахом и без вкуса. В воде и биологических жидкостях не растворяется.

Результаты данной работы станут основой для изучения антиоксидантных свойств полученного энтеросорбента.

Изучение антиоксидантных свойств, полученного энтеросорбента

Крахмал сорбирова́л на своей поверхности пероксидазу, каталазу, ряд других ферментов, витамин С и некоторые другие витамины, калий, железо и др. из водной вытяжки хрена, взятого нами в качестве основного материала для получения энтеросорбента.

Методика испытания антиоксидантных свойств основана на реакции взаимодействия пероксидазы, каталазы или витамина С, находящихся на поверхности энтеросорбента, с пероксидом водорода, при этом протекают реакции с образованием воды и кислорода [3].

О количестве H_2O_2 судят по количеству тиосульфата натрия, идущего на титрование элементарного йода, который образуется количественно при окислении йодистоводородной кислоты ($KJ+H_2SO_4$) пероксидом водорода.

Выполнение опытов. В мерную колбу емкостью 100 см^3 вносили 1 см^3 $0,05\text{ М}$ раствора пероксида водорода, 50 см^3 дистиллированной воды и 1 г энтеросорбента. Встряхивали 5 мин , давали отстояться, отбирали 25 см^3 осветленной верхней части раствора в другую колбу емкостью 100 см^3 . В отобранную пробу вносили 50 см^3 1% -ного раствора иодида калия, 2 см^3 2 н. серной кислоты, 2 капли 1% -ного раствора молибдата аммония и 3 капли 1% -ного раствора крахмала. Через 1 мин оттитровывали выделившийся йод $0,01\text{ М}$ раствором тиосульфата натрия.

В качестве холостой пробы использовали систему аналогичных растворов, но энтеросорбент не использовали (1 случай) или использовали сорбент крахмал (2 случай).

Результаты испытания по установлению антиоксидантных свойств энтеросорбента приведены в табл. 3 и на рис. 4.

Таблица 3.

Результаты испытания антиоксидантных свойств энтеросорбента

Объем 0,05 М Н ₂ О ₂ , см ³	Объем, пошедшего на титрование , 0,01 М Na ₂ S ₂ O ₃ , см ³		
	Без сорбента	Энтеросорбент с ан- тиоксидантными свойствами	Сорбент крахмал
0,0	0,0	0,0	0,0
0,1	0,5	0,1	0,6
0,2	0,98	0,36	0,92
0,4	1,9	0,3	1,6
0,8	3,8	0,6	3,4
1,0	4,7	1,1	4,4
5,0	23,2	5,4	20,5
10	44,5	10,2	42,2

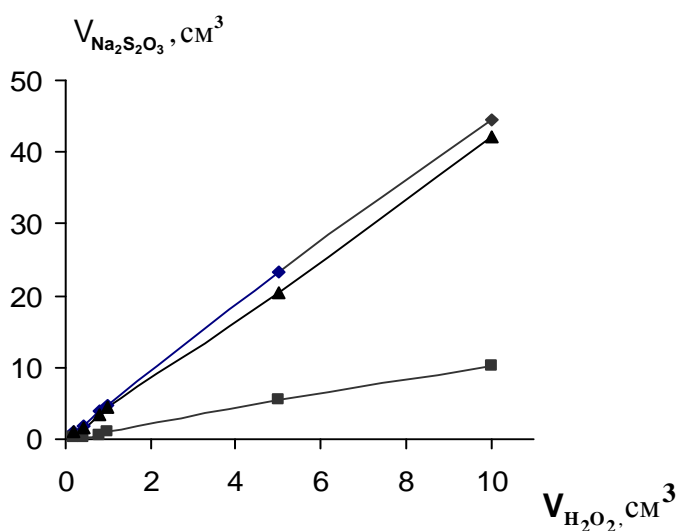


Рис. 4 Испытание антиоксидантной способности энтеросорбента на крахмале:

- 1 - без сорбента;
- 2 - с сорбентом крахмал;
- 3 - с энтеросорбентом .

В опыте были использованы разные концентрации пероксида водорода, результаты испытаний показали, что во всех случаях хорошо проявлялись антиоксидантные свойства энтеросорбента на крахмале.

Литература

1. Нечаев Е. А. Хемосорбция органических веществ на оксидах и металлах // Х.: Высшая школа. Из-во при Харьк. ун-те, 1989. С. 144.

2. Мельвин-Хьюз Э. А. Физическая химия. Кн.1. Пер. с англ. // М.: Изд-во иностранной литературы, 1962. С. 520.

3. Алыкова Т. В., Алыков Н. М., Асанова Д. Р., Салмахаева А. М. Создание и изучение энтеросорбентов с жесткофиксированными антиоксидантами, обладающими ферментативными свойствами // Межвузовский сборник научных статей «Научный потенциал регионов на службу модернизации», Астрахань: ГАОУ АО ВПО «АИСИ», 2012. - №2 (3). С. 56-60

References

1. Nechaev E. A. Hemosorbicija organicheskikh veshhestv na oksidah i metallah // H.: Vysshaja shkola. Iz-vo pri Hark. un-te, 1989. S. 144.

2. Mel'vin-H'juz Je. A. Fizicheskaja himija. Kn.1. Per. s angl. // M.: Izd-vo inostranoj literatury, 1962. S. 520.

3. Alykova T. V., Alykov N. M., Asanova D. R., Salmahaeva A. M. Sozdanie i izuchenie jenterosorbentov s zhestkofiksirovannymi antioksidantami, obladajushhimi fermentativnymi svojstvami // Mezhvuzovskij sbornik nauchnyh statej «Nauchnyj potencial regionov na sluzhbu modernizacii», Astrahan': GAOU AO VPO «AISI», 2012. - №2 (3). S. 56-60