



УДК 547.458.1:[532.135+541.182.025/026]

## ВЛИЯНИЕ ПРИРОДЫ МОДИФИЦИРУЮЩЕЙ ДОБАВКИ НА РЕОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА КОНЦЕНТРИРОВАННОЙ СИСТЕМЫ ХИТОЗАН – ОРГАНИЧЕСКАЯ КИСЛОТА – ВОДА

В. И. Фомина, О. Н. Малинкина, Н. О. Гегель,  
А. Ю. Абрамов, А. Б. Шиповская

Саратовский государственный университет  
E-mail: Fomina.oni@yandex.ru



Изучено влияние природы модифицирующей добавки, выбранной из класса загустителей и стабилизаторов (высокомолекулярный хитозан, крахмал, ксантан, сорбитол, пиридоксин гидрохлорид), на реологические свойства концентрированной системы хитозан – органическая кислота – вода: свежеприготовленной и хранившейся при 4 и 20°C. Показано, что все модификаторы оказывают загущающее и стабилизирующее действие, выражающееся в повышении вязкости многокомпонентной системы и понижении степени ее падения во времени. По загущающему эффекту модификаторы располагаются в ряду: ксантан > сорбитол > пиридоксин гидрохлорид > крахмал > высокомолекулярный хитозан. По стабилизирующему эффекту модификаторы располагаются в следующем порядке: сорбитол > крахмал > высокомолекулярный хитозан > ксантан > пиридоксин гидрохлорид. Установлено, что наибольшее загущающее и стабилизирующее действие оказывает хранение системы при 4°C в отсутствие солнечного света.

**Ключевые слова:** многокомпонентная полимерная система, хитозан, органическая кислота, модификаторы, реограммы вязкости.

### Influence of the Modifying Additive Nature on the Rheological Properties of the Concentrated Chitosan–Organic Acid–Water System

V. I. Fomina, O. N. Malinkina, N. O. Gegel,  
A. Yu. Abramov, A. B. Shipovskaya

The influence of the nature of a modifying additive selected from the class of stabilizers and thickeners (high-molecular-weight chitosan, starch, xanthan gum, sorbitol, and pyridoxine hydrochloride) on the rheological properties of the concentrated chitosan–organic acid–water system (freshly prepared or stored at 4 and 20°C) was studied. It is shown that all the modifiers have a stabilizing and thickening effect, resulting in an increased viscosity of the multicomponent system and a lower rate of its fall in time. By thickening and stabilizing effects, the modifiers are in the order: xanthan > sorbitol > pyridoxine hydrochloride > starch > high-molecular-weight chitosan and sorbitol > starch > high-molecular-weight chitosan > xanthan > pyridoxine hydrochloride, respectively. It has been established that storage of the system at 4°C in the absence of sunlight has the greatest thickening and stabilizing effect.

**Key words:** multicomponent polymer system, chitosan, organic acid, modifiers, viscosity rheogram.

Среди большого разнообразия препаратов на основе аминополисахарида хитозана гели и

гелеобразные формы выделяются рядом преимуществ. Они обладают высокой вязкостью, пролонгированным фармакотерапевтическим действием, трансдермальной активностью, эффективной увлажняющей способностью и др. [1–7]. В совокупности эти положительные качества гелевых форм хитозана инициируют процессы саногенеза, что способствует развитию новых подходов в медикаментозной терапии [8–12].

Однако несмотря на лабильность химической структуры, хитозан не проявляет способности к гелеобразованию без сшивающих реагентов. Поэтому для формирования гелеобразной консистенции в хитозансодержащие системы вводят модификаторы: загустители, стабилизаторы и т.п. [13]. С целью сохранения биологической активности гелевой формы хитозана в качестве модификаторов все чаще используют лекарственные и другие биологически активные вещества. Однако изменение структуры системы под влиянием добавок изучено недостаточно, что осложняет направленное регулирование физико-химических свойств. Не уделяется должного внимания и влиянию вводимых веществ на стабильность вязкости водно-кислотных растворов хитозана. В этой связи актуально комплексное исследование физико-химических свойств исходных и с разным сроком хранения многокомпонентных систем на основе хитозана.

Цель работы – оценить влияние модифицирующих добавок разной природы на вязкость и кинетическую стабильность концентрированной системы хитозан–органическая кислота–вода.

### Экспериментальная часть

Объектами исследования выбраны свежеприготовленные системы хитозан + органическая кислота + вода + модификатор и хранившиеся до 323 суток. Системы хранили в стеклянной колбе или полиэтиленовой тубе (в отдельных опытах) при  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ , нормальном атмосферном давлении в присутствии солнечного света



и при  $T = 4^\circ\text{C}$  в отсутствии солнечного света. Использовали промышленный образец хитозана (ХТЗ) со средневязкостной молекулярной массой  $\bar{M}_\eta = 38$  кДа, степенью деацетилирования СД = 79.8 мольн.% производства ЗАО «Био-прогресс» (г. Щелково). При выборе образца руководствовались литературными [14–16] и нашими данными [17, 18] о высокой бактерицидной активности у хитозана с высокой СД (>70 мольн.%) и низкой  $\bar{M}_\eta$ .

В качестве растворителя использовали водные растворы D-, L-аскорбиновой (АК) и молочной кислот (МК) квалификации ч.д.а. Концентрация АК и МК составляла  $C_K = 9$  и 2 мас.% соответственно. Выбор данных растворителей хитозана обусловлен тем, что они относятся к классу биологически активных органических кислот. Большинство экспериментов выполнено с одноосновной оптически активной аскорбиновой кислотой, играющей важную роль в метаболизме живого организма, а также широко используемой в фармацевтической, косметической и пищевой промышленности в качестве лекарственного вещества (ФС 42-0218-07), антиоксиданта (Е-300) и витаминизатора.

Перед приготовлением исследуемых систем порошок ХТЗ предварительно стерилизовали в ламинарном боксе NUAIRE Biological Safety Cabinets (Франция) в течение 20 мин для исключения возможности протекания биодеструкции полимера. С этой же целью использовали дистиллированную воду, дегазированную от  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$  кипячением при  $T = 100^\circ\text{C}$  в течение 1 часа. Концентрация полимера во всех системах составляла  $C_{\text{II}} = 15$  мас.%. В специальных экспериментах порошок ХТЗ выдерживали при температуре  $-90^\circ\text{C}$  в морозильной камере ультранизких температур Sanyo MDF (Япония) или при  $T = 60^\circ\text{C}$  в термошкафу «Экрос – 4610» (Россия) в течение 4 часов.

В качестве модификаторов использовали вещества разной химической природы: порошки полимеров из класса природных полисахаридов пищевого назначения – высокомолекулярный хитозан с  $\bar{M}_\eta = 200$  кДа и СД = 82 мольн.% (ХТЗ-200) производства ЗАО «Биопродвесс», крахмал, ксантан (Е-415), камедь рожкового дерева (КРД, Е-410) и органические низкомолекулярные биологически активные вещества – сорбитол и пиридоксин гидрохлорид (витамин В6). Все эти модификаторы используются, прежде всего, как загустители, а также в качестве стабилизаторов. Концентрация модификаторов в исследуемых системах составила: ХТЗ-200 – 0.5 мас.%, крахмала – 0.25–0.5 мас.%, ксантана – 0.1–0.5 мас.%,

КРД – 0.2 мас.%, сорбитола – 5 мас.%, витамина В6 – 0.1 мас.%.

Кривые течения ( $\lg \eta = f(\lg \tau)$ ) снимали на ротационном вискозиметре Rheotest RN-4.1 (Германия) с рабочим узлом «цилиндр-цилиндр» (внутренний цилиндр  $H_1$ ) в области напряжений сдвига  $\lg \tau = 0.3 \div 2.5$  [Па] при  $T = 25^\circ\text{C}$ , время термостатирования – 30 мин. Для получения реограмм вязкости ( $\eta$ ) хранившихся систем пробы анализируемой смеси отбирали через определенные промежутки времени. Вязкость систем, хранившихся при  $T = 20 \pm 2^\circ\text{C}$ , измеряли сразу после термостатирования. Пробу системы, хранившейся при  $T = 4^\circ\text{C}$ , предварительно выдерживали в условиях комнатной температуры в течение 3 ч, затем термостатировали в рабочем узле вискозиметра и проводили измерения. Относительное число вязкости ( $\lg \eta_{t=i} / \lg \eta_{t=0}$ ) определяли как отношение значения  $\lg \eta$  в момент времени  $t$  ( $\lg \eta_{t=i}$ ) к значению  $\lg \eta$  в начальный момент времени ( $\lg \eta_{t=0}$ ).

Водородный показатель (рН) определяли на потенциометре рН-150 МИ (НПО «Измерительная техника ИТ») с использованием комбинированного стеклянного электрода ЭКС-10603 в качестве измерительного при температуре  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ . Для измерения рН исследуемые концентрированные системы разбавляли в 10 раз согласно ГОСТ Р 52952-2008. Значение рН растворов определяли как среднее трех параллельных измерений.

ВЭЖХ проводили на хроматографе «Стайер UV» (Россия) с УФ-детектором. Использовали хроматографическую колонку «Phenomenex» Luna 5uC18(2): длина 150 мм, диаметр 4.60 мм, зернение 5 мкм. В качестве подвижной фазы использовали смесь 0.3%-ной фосфорной кислоты с ацетонитрилом (HPLS-grade) в соотношении 99:1. Скорость потока подвижной фазы 0.8 мл/мин.

Качественный ГХ-МС анализ выполняли на хромато-масс-спектрометре TRACE GC-DSQ (США). Использовали хроматографическую колонку TR-5MS: длина 30 м, диаметр 0.32 мм, толщина фазы 0.25 мкм. Подвижная фаза: гелий 99.995% чистоты, скорость потока 1.0 мл/мин. Температура инжектора  $250^\circ\text{C}$ , источника ионов –  $220^\circ\text{C}$ . Сканирование проводили в интервале 45–300 а.е.м., режим Splitless.

### Результаты и их обсуждение

Известно, что вязкость и стабильность многокомпонентной полимерной системы предопределяется, в первую очередь, физико-химическими характеристиками полимера, компонентным и



концентрационным составом, природой используемого растворителя, свойствами модифицирующих добавок. При исследовании многокомпонентных систем на основе хитозана необходимо учитывать также кинетическую нестабильность водно-кислотных растворов этого аминополисахарида, выражающуюся в уменьшении вязкости во времени [19–21]. В этой связи применили комплексный подход к изучению влияния на вязкость и стабильность во времени концентрированной системы ХТЗ + АК + вода + модификатор различных физико-химических факторов: крио- ( $-90^{\circ}\text{C}$ ) и термообработки ( $60^{\circ}\text{C}$ ) порошка ХТЗ, варьирование растворителя (*D*-АК, *L*-АК, МК), введение модифицирующих добавок (загустителей и стабилизаторов) разной химической природы, хранение системы при разных температурах (4 и  $20^{\circ}\text{C}$ ) в отсутствии и присутствии солнечного света.

Одной из причин нестабильности при хранении водно-кислотных растворов хитозана может быть деструкция полимера. Использование в экспериментах стерилизованного порошка ХТЗ и дистиллированной воды, дегазированной от  $\text{CO}_2$  и  $\text{O}_2$ , позволило изначально исключить процессы биодеструкции аминополисахарида. Для выяснения возможности протекания других

видов деструкции порошок ХТЗ подвергали воздействию низких и высоких температур.

Влияние крио- и термообработки порошка ХТЗ на реологические свойства исследуемых концентрированных (по полимеру) систем показано на рис. 1. Как видно, крио- и термообработка ХТЗ в принятых условиях приводит к заметному увеличению вязкости исследуемой системы (см. рис. 1, *a*). В большей степени увеличение вязкости наблюдается для системы на основе образца ХТЗ, предварительно выдержанного при  $T = 60^{\circ}\text{C}$  (кривая 3). Обращает внимание, что выдерживание порошка ХТЗ в жестких криоусловиях ( $-90^{\circ}\text{C}$ ), как и термообработка, повышает вязкость композиции (кривая 2) по сравнению с системой на основе полимера, не подвергнутого температурной обработке (кривая 1). Отметим также, что оба вида температурного воздействия сопровождалось значительным улучшением растворимости образца ХТЗ. Этот результат позволяет констатировать разрушение надмолекулярной структуры полимера, в частности, кристаллитов, существенно затрудняющих переход макромолекул в раствор. С другой стороны, данный факт может свидетельствовать об отсутствии деструкции основной макромолекулярной цепи после температурного воздействия.

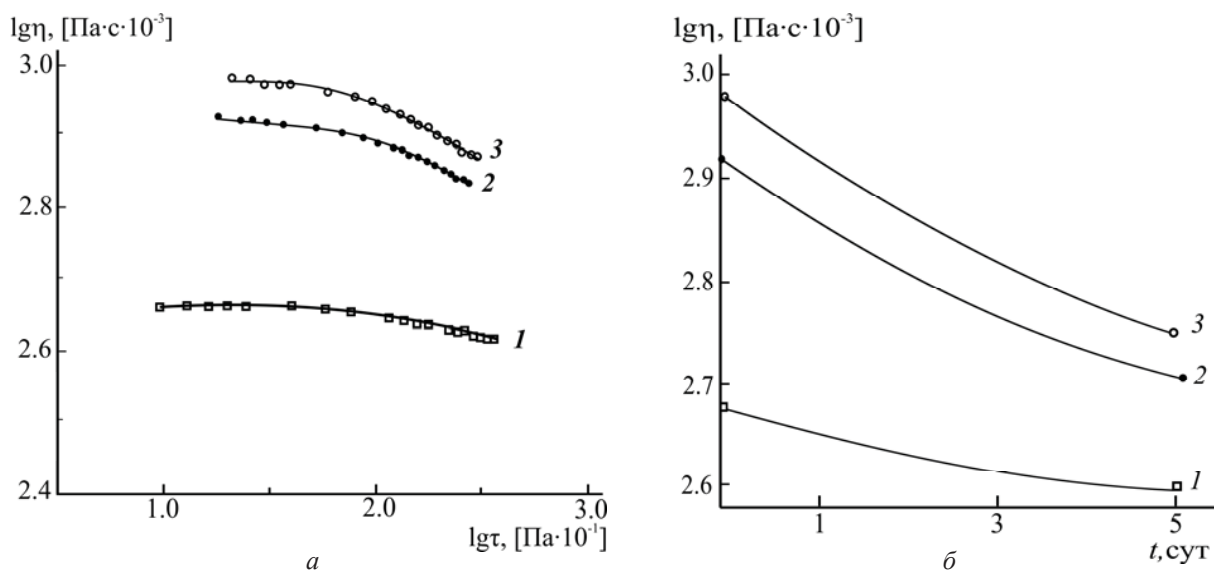


Рис. 1. Кривые течения (*a*) и кинетика вязкости при  $\lg \tau = 1.30\text{--}1.35$  и  $20^{\circ}\text{C}$  [Па] (*b*) концентрированных систем ХТЗ + *D*-АК + вода на основе исходного порошка ХТЗ (1), подвергнутого криообработке при  $T = -90^{\circ}\text{C}$  (2) и термообработке при  $T = 60^{\circ}\text{C}$  (3)

При хранении систем на основе крио- и термообработанного ХТЗ в статических условиях при  $20^{\circ}\text{C}$  наблюдается уменьшение вязкости (см. рис. 1, *b*, кривые 2 и 3). Аналогичный эффект понижения вязкости во времени

характерен и для системы, приготовленной из исходного полимера (кривая 1). Однако кинетика вязкости  $\lg \eta = f(t)$  систем на основе ХТЗ, подвергнутого температурному воздействию, проявляется в более резком падении  $\eta$  уже



в первые 5 суток хранения. Поэтому при проведении дальнейших исследований использовали только исходный стерилизованный порошок ХТЗ.

Целью дальнейших экспериментов явилось исследование влияния условий хранения систем на их вязкостные свойства и кинетическую стабильность. Реограммы вязкости  $\lg\eta$ – $\lg t$  концентрированных систем ХТЗ + АК + вода, хранившихся при разных температурных условиях, приведены на рис. 2. Кривые течения системы ХТЗ + D-АК + вода с разным сроком хранения

при  $T = 20^\circ\text{C}$  описываются классическими для полимеров зависимостями  $\lg\eta = f(\lg t)$  с областями наибольшей ньютоновской и структурной вязкости (см. рис. 2, а). Аналогичные реограммы вязкости наблюдаются и для свежеприготовленной системы ХТЗ + L-АК + вода,  $T = 20^\circ\text{C}$  (см. рис. 2, б, кривая при  $t = 0$  сут). Кривые течения системы ХТЗ + D-АК + вода, хранившейся при  $T = 4^\circ\text{C}$  (см. рис. 2, в), и системы ХТЗ + L-АК + вода, хранившейся при  $T = 20^\circ\text{C}$  (рис. 2, б,  $t = 10$  и 35 сут), являются типичными для структурированных композиций.

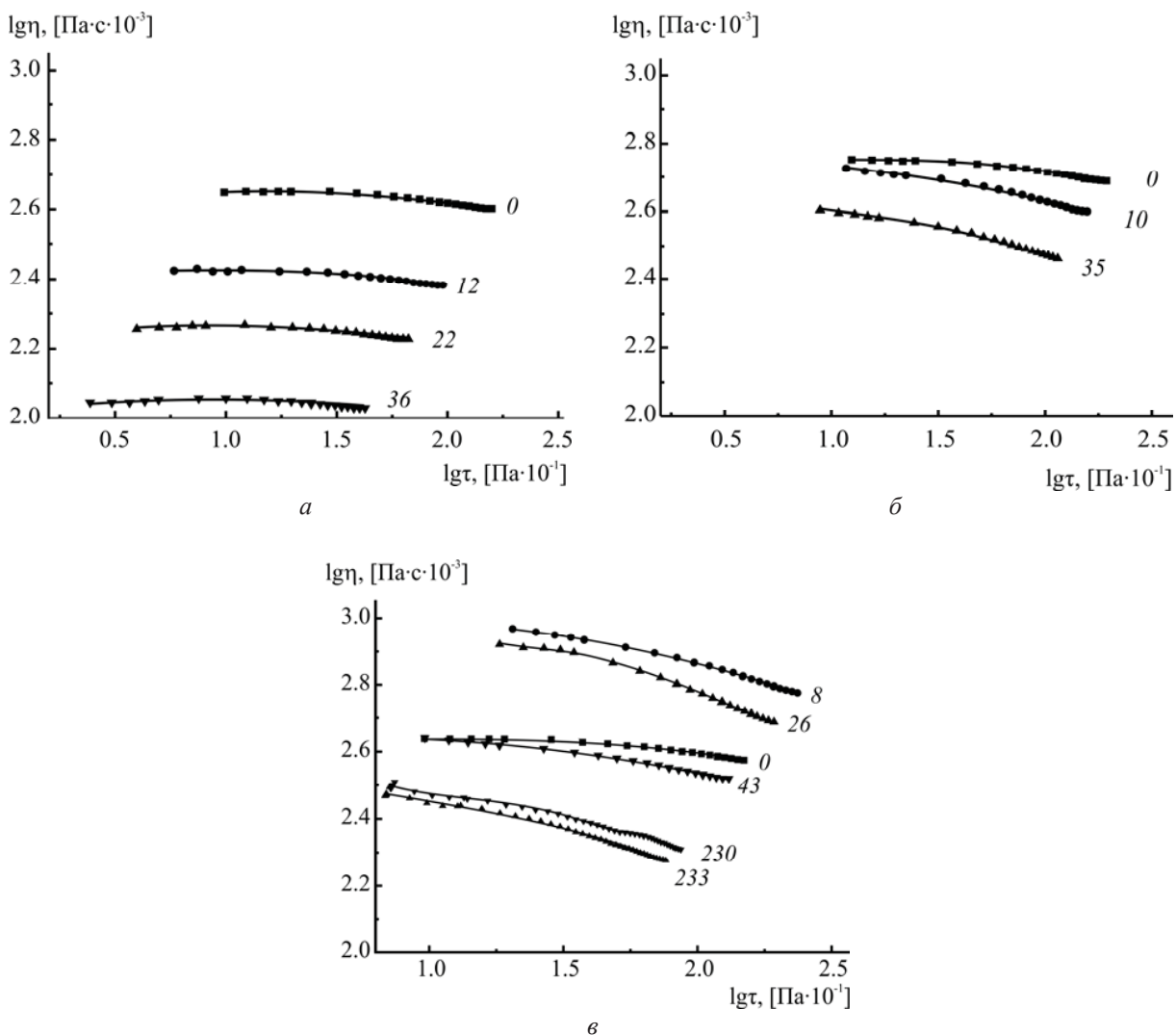


Рис. 2. Кривые течения концентрированных систем ХТЗ + D-АК + вода (а, в) и ХТЗ + L-АК + вода (б), хранившихся при 20 (а, б) и 4°C (в). Цифры у кривых – время хранения системы ( $t$ , сут)

Приведенные на рис. 2 результаты показывают также, что вязкость исследуемых систем ХТЗ + АК + вода уменьшается во времени. При этом система с использованием L-АК более структурирована и более устойчива при хране-

нии. Так, значение вязкости этой системы достигает значения  $\eta$ , характерного для исходной системы (см. рис. 2, а, кривая при  $t = 0$  сут) лишь через  $\sim 30$  суток хранения (см. рис. 2, б). Еще более структурированной и устойчивой во





времени оказалась система, хранившаяся при  $T = 4^\circ\text{C}$  (рис. 2, в). При этом псевдопластичный характер течения данных систем в процессе хранения практически не изменяется.

Далее исследовали реологические свойства концентрированных систем ХТЗ + АК (МК) + вода с добавкой модификаторов, обладающих способностью значительно увеличивать вязкость многокомпонентных композиций и стабилизировать их вязкостные свойства во времени.

На рис. 3 приведены кривые течения, обобщенные для свежеприготовленной исходной системы ХТЗ + D-АК + вода без (кривая 1) и с добавками используемых в работе модификаторов (кривые 2–6). Видно, что все вещества оказывают загущающее действие, что выражается в существенном повышении вязкости композиции. Аналогичное действие оказывают использование L-АК и хранение при пониженной температуре (кривые 7 и 8). Реограммы вязкости свежеприготовленных систем с добавкой модификатора, как и свежеприготовленных систем без модификаторов (см. рис. 1, 2), являются типичными для растворов хитозана в традиционном для него растворителе – уксусной кислоте (кривые 1, 2, 4–6) [22, 23]. Исключением является система с ксантаном (кривая 3), для которой вязкость резко уменьшается во всем диапазоне приложенного напряжения сдвига. Подобное, но менее выраженное действие на характер течения оказывает хранение системы при  $T = 4^\circ\text{C}$  (кривая 7).

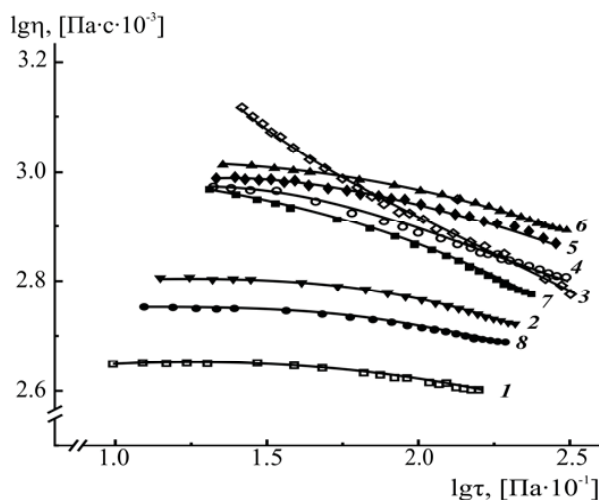


Рис. 3. Реограммы вязкости: свежеприготовленной концентрированной системы ХТЗ + D-АК + вода без (1) и с добавкой 0.5 мас.% ХТЗ-200 (2), 0.1 мас.% ксантана (3), 0.5 мас.% крахмала (4), 0.1 мас.% витамина В6 (5), 5 мас.% сорбитола (6), температура хранения  $20^\circ\text{C}$ ; системы (1), хранившейся в течение 8 сут при  $4^\circ\text{C}$  (7); а также свежеприготовленной концентрированной системы ХТЗ + L-АК + вода (8),  $T$  хранения  $20^\circ\text{C}$

Во всех случаях введение модификаторов, несмотря на повышение вязкости относительно  $\eta$  исходной системы, не приводит к существенной стабилизации вязкостных свойств во времени (рис. 4). Однако эффект падения вязкости систем во времени существенно зависит от химической природы и свойств модифицирующей добавки.

Более наглядно эту зависимость и влияние других факторов демонстрирует рис. 5. Так, хранение исходной системы при  $20^\circ\text{C}$  в течение 40 сут сопровождается понижением вязкости на 20% (см. рис. 5, а, б; кривые 1). Хранение этой системы при пониженной температуре ( $4^\circ\text{C}$ ) до 40 сут способствует повышению вязкости (кривые 7). При дальнейшем хранении  $\eta$  снижается, но незначительно, например, через 320 сут хранения падение вязкости системы составляет ~ 10%. Небольшое уменьшение  $\eta$  (до 10%) наблюдается и для систем с L-АК (кривые 8) и с добавкой сорбитола (кривые 6) при хранении их до 40 сут. Несколько больший эффект падения вязкости (до 15%) в данный временной интервал наблюдается для систем с добавками ХТЗ-200 (кривые 2) и крахмала (кривые 4). Тем не менее во всех случаях падение  $\eta$  меньше, чем для исходной системы. Системы с добавками ксантана и витамина В6 (кривые 3 и 5), оказывающими высокое загущающее действие, в большей степени нестабильны по вязкости.

Ввиду наличия столь заметных изменений вязкостных свойств системы ХТЗ + D-АК + вода + ксантан, значительное повышение вязкости при введении модификатора и ярко выраженное уменьшение ее во времени, интересно было изучить влияние этих факторов на  $\eta$  системы с другим растворителем – молочной кислотой. На рис. 6, а представлены реограммы вязкости исходной системы ХТЗ + МК + вода (кривая 1), а также с добавками различных концентраций ксантана (кривые 2–4) и его смеси с КРД (кривая 5).

Из рис. 6 следует, что введение ксантана увеличивает  $\eta$  исследуемой системы ХТЗ + МК + вода. В большей степени загущение композиции проявляется при концентрации модификатора  $\geq 0.2$  мас.% (кривые 3 и 4) или при совместном использовании ксантана и КРД (кривая 5). Однако эффект загущения заметно ниже, чем в системе с D-АК. Характер кривых течения многокомпонентных систем ХТЗ + МК + вода + ксантан и ХТЗ + D-АК + вода + ксантан + КРД аналогичен реограммам  $\lg \eta - \lg \tau$  системы ХТЗ + D-АК + вода + ксантан.

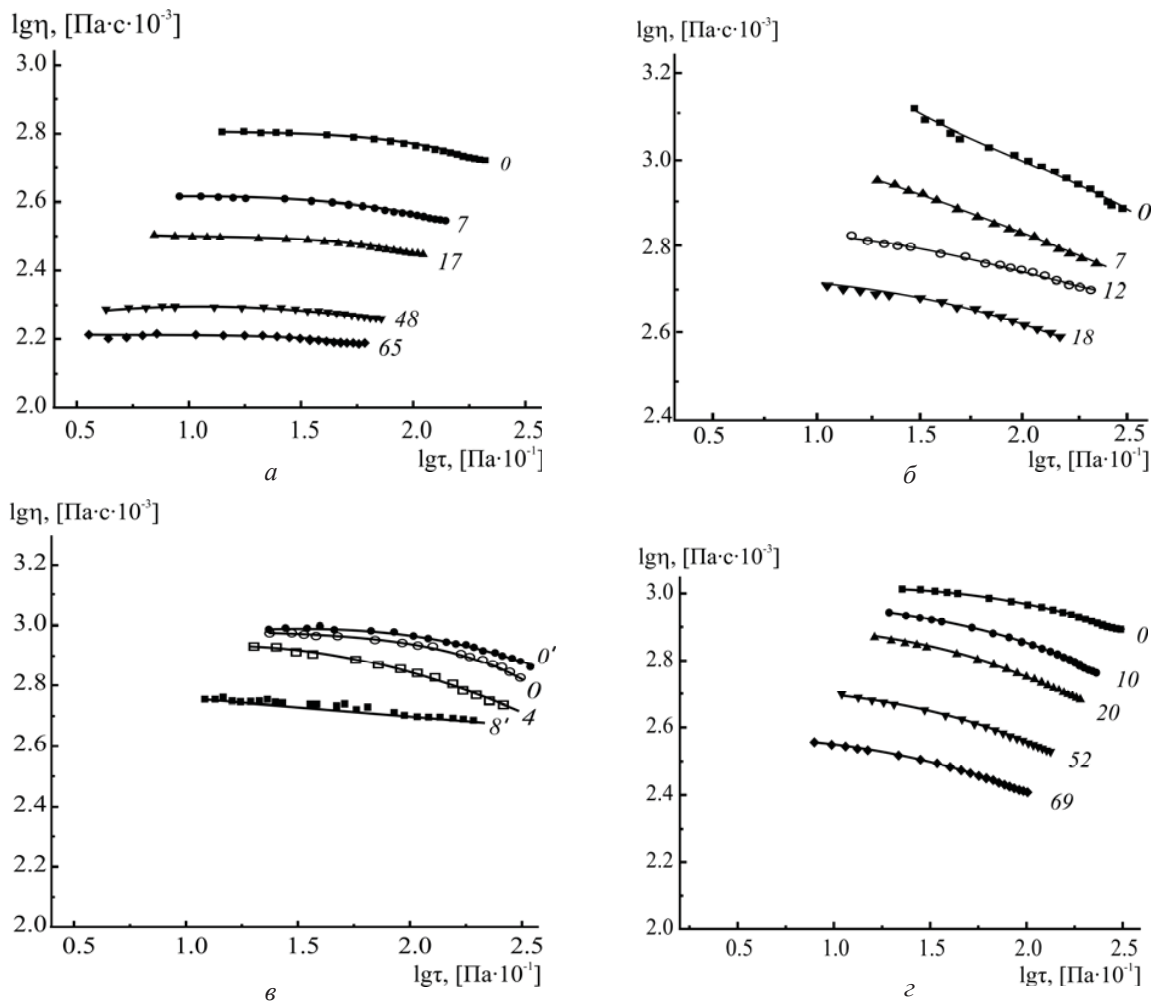


Рис. 4. Кривые течения концентрированной системы ХТЗ + D-АК + вода с добавкой: ХТЗ-200 (а), 0.1 мас.% ксантана (б), 0.5 мас.% крахмала и 0.1 мас.% витамина В6 (цифры со штрихом) (в), 5 мас.% сорбитола (г).  
Цифры у кривых – время хранения системы (t, сут)

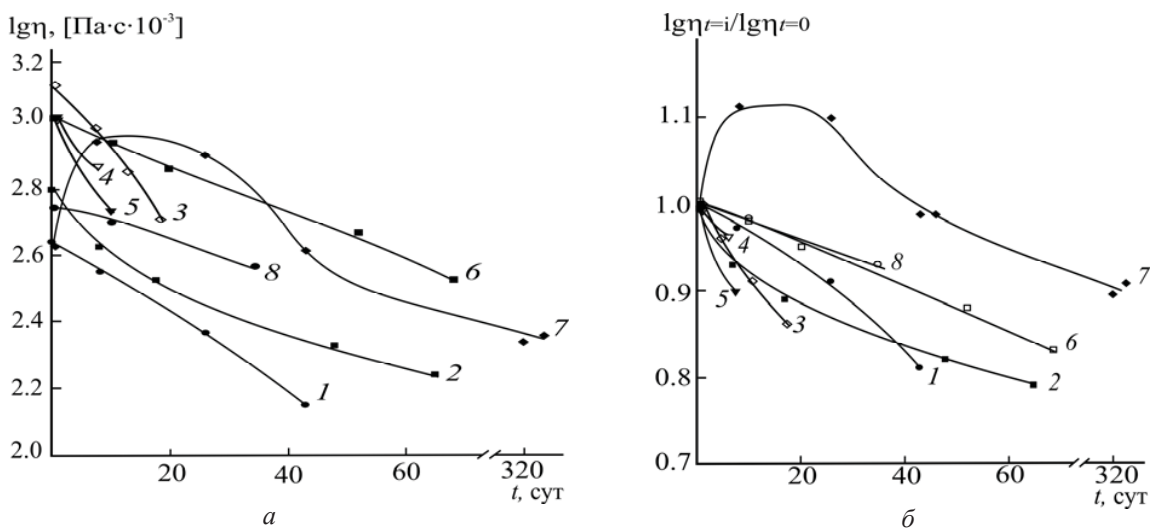


Рис. 5. Кинетика вязкости (а) и относительного числа вязкости (б) при  $lgr = 1.25-1.45$  [Па] систем: ХТЗ + D-АК + вода без (1) и с добавкой 0.5 мас.% ХТЗ-200 (2), 0.1 мас.% ксантана (3), 0.5 мас.% крахмала (4), 0.1 мас.% витамина В6 (5), 5 мас.% сорбитола (6), температура хранения 20°C; системы (1), хранившейся при 4°C (7); а также системы ХТЗ + L-АК + вода (8), хранившейся при 20°C

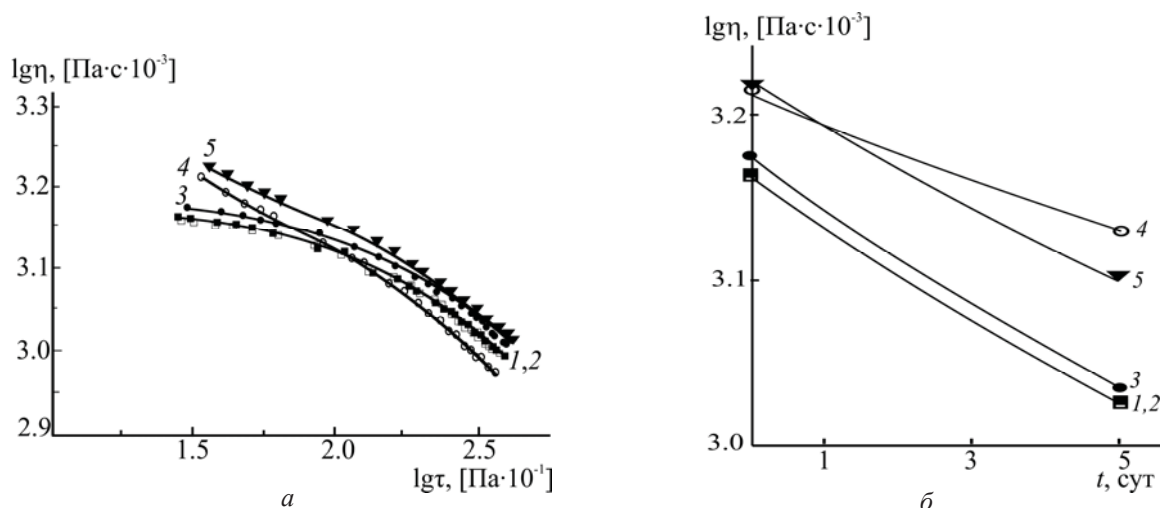


Рис. 6. Кривые течения (а) и кинетика вязкости при  $lgt = 1.6\text{--}1.7$  [Па] (б) концентрированных систем ХТЗ + МК + вода без (1) и с добавкой 0.1 (2), 0.2 (3) и 0.5 мас.% ксантана (4), 0.2 мас.% ксантана + 0.2 мас.% КРД (5). Температура хранения систем  $20^\circ\text{C}$

Кинетические зависимости вязкости систем с МК свидетельствуют о стабилизирующем действии на реологические характеристики 0.5 мас.% ксантана (см. рис. 6, б, кривая 4), по меньшей мере, в течение 5 сут, так как падение вязкости составляет всего лишь  $\sim 3\%$ .

Наряду с реологическими изучали кислотно-основные свойства систем ХТЗ + кислота + вода + модификатор и влияние на них (по изменению рН системы) химической природы загущающего компонента и времени хранения.

На примере системы ХТЗ + D-АК + вода без и с добавкой модификатора показано, что введение ХТЗ в 9%-ный раствор АК (рН = 2.6) повышает значение рН системы до значения рН = 2.9. Введение полимерного загустителя ХТЗ-200 способствует еще большему повышению рН до 3.1, что и следовало ожидать, поскольку происходит протонирование  $-\text{NH}_2$  групп аминополисахарида с образованием солевых групп  $-\text{NH}_3^+$ . Таким образом, происходит дополнительное связывание протонов кислоты, что и выражается в повышении рН. Введение в систему шестиатомного спирта сорбитола практически не влияет на значение рН системы. При хранении (до  $\sim 70$  сут) системы без и с добавкой этих модификаторов значение рН снижается на 0.25 и 0.45 соответственно. Более длительное выдерживание (320 сут) системы ХТЗ + D-АК + вода при  $T = 4^\circ\text{C}$  повышает кислотность до рН = 2.05.

Отметим, что при хранении полимерной композиции и водных растворов АК (используемой для растворения ХТЗ) свыше 6 месяцев при комнатных условиях наблюдали изменение их цвета от светло-желтого до темно-оранжевого.

Кроме того, для полимерной системы визуально по расширению упаковочной полиэтиленовой трубы фиксировали образование газообразного вещества. Такое поведение можно объяснить, в первую очередь, разложением АК и протеканием других химических реакций. В специальных опытах методом ВЭЖХ установили снижение содержания АК в системе на 35% после хранения в течение 3 месяцев. Подобное уменьшение АК наблюдали и в контрольном опыте – при хранении 9%-ного раствора АК до 10 месяцев. Методом качественного анализа (с использованием тлеющей лучины) определили, что по мере хранения выделяется, скорее всего, газ  $\text{CO}_2$ . Анализ газообразного продукта из упаковочной трубы методом ГХ-МС не выявил более сложных органических газообразных веществ. На данный момент нам не удалось полностью объяснить процессы, происходящие в исследуемых системах во времени и с привлечением методов ИК- и  $^1\text{H}$  ЯМР-спектроскопии. Однако по полученным спектрам все же можно сделать предположение о возможном образовании комплекса между макромолекулами ХТЗ и молекулами АК [24], что согласуется с литературными данными [25].

Таким образом, совокупность результатов исследования реологических и кислотно-основных свойств концентрированной системы ХТЗ + D-АК + вода без и с добавкой модификатора позволяет заключить, что крио- и термообработка полимера в принятых условиях, использование других растворителей (L-АК, МК), а также введение загустителей разной природы и хранение многокомпонентной композиции при пониженной температуре приводит к повыше-



нию вязкости по сравнению с  $\eta$  исходной системы. Установлено, что по загущающему эффекту системы ХТЗ + D-АК + вода + модификатор последний можно расположить в следующий ряд: ксантан > сорбитол > витамин В6 > крахмал > ХТЗ-200. Этот факт может указывать на структурирование и упрочнение надмолекулярной организации системы в результате влияния таких физико-химических характеристик, как молекулярная масса, химическая структура и концентрация модификатора, условия хранения композиции и др.

При этом, однако, все исследованные системы в той или иной мере склонны к снижению вязкости во времени. По стабилизирующему эффекту при хранении (до 20 сут) систем ХТЗ + D-АК + вода + модификатор загущающие агенты располагаются в следующем порядке: сорбитол > крахмал > ХТЗ-200 > ксантан > витамин В6. Обращает на себя внимание и тот факт, что хранение исходной системы с D-АК при пониженной температуре (4°C) способствует значительному повышению вязкости и стабилизации реологических свойств, вплоть до 40 сут. При дальнейшем хранении до 320 сут (~ 10 месяцев) при  $T = 4^\circ\text{C}$  вязкость системы уменьшается всего лишь на ~ 10%. Для системы ХТЗ + МК + вода + модификатор наиболее оптимальной для загущения и стабилизации реологических показателей явилась добавка ксантана в концентрации 0.5 мас.% либо его смеси с КРД в соотношении 1:1 и концентрации компонентов 0.2 мас.%

Авторы выражают признательность Н. А. Юрасову за проведение экспериментов по ВЭЖХ и ГХ-МС.

### Список литературы

1. Serrero A., Trombotto S., Cassagnau P., Bayon Y., Gravagna P., Montanari S., David L. Polysaccharide gels based on chitosan and modified starch: structural characterization and linear viscoelastic behavior // *Biomacromolec.* 2010. Vol. 11, № 6. P. 1534–1543.
2. Senevirathne M., Ahn C.-B., Kim S.-K., Je J.-Y. Cosmeceutical applications of chitosan and its derivatives // *Marine Cosmeceuticals: Trend and Prospects* / ed. S.-K. Kim. Boca Raton : CRC Press, 2012. P. 169–179.
3. Chitin and chitosan derivatives : Advances in drug discovery and developments / ed. S.-K. Kim. Boca Raton : CRC Press, 2013. 527 p.
4. Can A. S., Erdal M. S., Gungor S., Ozsoy Y. Optimization and characterization of chitosan films for transdermal delivery of ondansetron // *Molecules.* 2013. Vol. 18, № 5. P. 5455–5471.
5. Filion D., Buschmann M. D. Chitosan–glycerol-phosphate (GP) gels release freely diffusible GP and possess titratable fixed charge // *Carbohydr. Polym.* 2013. Vol. 98, № 1. P. 813–819.
6. Araki J., Yamanaka Y. Anionic and cationic nanocomposite hydrogels reinforced with cellulose and chitin nanowhiskers : effect of electrolyte concentration on mechanical properties and swelling behaviors // *Polym. Adv. Technol.* 2014. Vol. 25, № 10. P. 1108–1115.
7. Perchyonok T. V., Zhang S., Grobler S., Oberholzer T., Massey W. Insights into functional tea infused-chitosan hydrogels as potential bio-active restorative materials // *Europ. J. General Dentistry.* 2014. Vol. 3, № 1. P. 22–28.
8. Иваненко М. В., Хонина Т. Г., Чупахин О. Н. и др. Синтез фармакологически активных гидрогелей на основе комбинированных полиолоатов кремния и титана // *Изв. АН. Сер. хим.* 2012. № 11. С. 2146–2155.
9. Kandimalla K. K., Borden E., Omtri R. S., Boyapati S. P., Smith M., Lebbby K., Mulpuru M., Gadde M. Ability of chitosan gels to disrupt bacterial biofilms and their applications in the treatment of bacterial vaginosis // *J. Pharm. Sci.* 2013. Vol. 102, № 7. P. 2096–2101.
10. Senyigit Z. A., Karavana S. Y., Eraç B., Gürsel O., Limoncu M. H., Baloglu E. Evaluation of chitosan based vaginal bioadhesive gel formulations for antifungal drugs // *Acta Pharm.* 2014. Vol. 64, № 2. P. 139–156.
11. Li F., Liu Y., Ding Y., Xie Q. A new injectable *in situ* forming hydroxyapatite and thermosensitive chitosan gel promoted by  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  // *Soft Matter.* 2014. № 10. P. 2292–2303.
12. Чупахин О. Н., Бондарев А. Н., Штанько И. Н. и др. Синтез и свойства биологически активного кремний, цинк-глицерогидрогеля // *Изв. АН. Сер. хим.* 2014. № 5. С. 1219–1224.
13. Нечаев А. П., Кочеткова А. А., Зайцев А. Н. Пищевые добавки. М.: Колос, 2001. 295 с.
14. Азимов Ж. Т., Оксенгендлер Б. Л., Тураева Н. Н., Рашидова С. Ш. Влияние строения биополимера хитозана на его бактерицидную активность // *Высокомолек. соед.* 2013. Т. 55 А, № 2. С. 165–169.
15. Mohy Eldin M. S., Soliman E. A., Hashem A. I., Tamer T. M. Chitosan modified membranes for wound dressing applications : Preparations, characterization and bio-evaluation // *Trends Biomater. Artif. Organs.* 2009. Vol. 22, № 3. P. 154–164.
16. Liu N., Chen X.-G., Park H.-J. et al. Effect of MW and concentration of chitosan on antibacterial activity of *Escherichia coli* // *Carbohydr. Polym.* 2006. Vol. 64, № 1. P. 60–65.
17. Шитовская А. Б., Фомина В. И., Куреев М. Н., Казакова Е. С., Касьян И. А. Биологическая активность олигомеров хитозана // *Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология.* 2008. Т. 8, вып. 2. С. 46–49.
18. Shipovskaya A. B., Rudenko D. A., Fomina V. I., Shchyogolev S. Yu. Influence of physical and chemical modification on the optical rotatory dispersion and biological activity of chitosan films // *Inter. J. Polymer Sci. V.* 2013. ID 825296. <http://dx.doi.org/10.1155/2013/825296>.





19. Фомина В. И., Солонина Н. А., Казмичева О. Ф., Комаров Б. А., Шиповская А. Б. Нестабильность водно-кислотных растворов хитозана // Современные перспективы в исследовании хитина и хитозана : материалы 7-й междунар. конф. М. : ВНИРО, 2003. С. 367–371.
20. Миронов А. В., Вихорева Г. А., Кильдеева Н. Р., Успенский С. А. Причины неустойчивости вязкостных свойств уксуснокислых растворов хитозана // Высокомолек. соед. 2007. Т. 49 Б, № 1. С. 136–138.
21. Esam A. E., Khan R. A., Yahaya A. H. Study of the parameters affecting the viscosity of chitosan solutions // J. Chem. Soc. Pak. 2008. Vol. 30, № 4. P. 529–531.
22. Abramov A. Y., Kozyreva E. V., Shipovskaya A. B. Peculiarities of the physicochemical properties of chitosan solutions // Europ. J. Natural History. 2013. № 1. С. 30–35.
23. Desbrieres J. Viscosity of semiflexible chitosan solutions: influence of concentration, temperature, and role of intermolecular interactions // Biomacromolec. 2002. Vol. 3, № 2. P. 342–349.
24. Малинкина О. Н., Провозина А. А., Шиповская А. Б. Изучение взаимодействия гидрохлорида хитозана с аскорбиновой кислотой методами ИК и ЯМР спектроскопии // Изв. Сарат. ун-та. Нов. сер. Сер. Химия. Биология. Экология. 2014. Т. 14, вып. 3. С. 20–25.
25. Tian X. L., Tian D. F., Wang Z. Y., Mo F. K. Synthesis and evaluation of chitosan-vitamin C complex // Ind. J. Pharm. Sci. 2009. Vol. 71, № 4. P. 371–376.

УДК 543.38.05:543.544

## ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ СОРБЕНТОВ В ТЕХНОЛОГИИ ЭКОЛОГИЧЕСКОГО МОНИТОРИНГА ВОДНЫХ ОБЪЕКТОВ

Т. А. Байбурдов<sup>1</sup>, Е. И. Беризовская<sup>2</sup>, В. В. Васин<sup>2</sup>, В. М. Гончаров<sup>2</sup>,  
А. В. Малинин<sup>2</sup>, В. С. Перельгин<sup>2</sup>, Л. Л. Ступенькова<sup>1</sup>, Н. А. Юрасов<sup>3</sup>

<sup>1</sup>ООО «Саратовский химический завод акриловых полимеров «АКРИПОЛ»

E-mail: bta@acrypol.ru

<sup>2</sup>ФГУП «Научный центр «Сигнал», Москва

E-mail: gvm52005@yandex.ru

<sup>3</sup>Саратовский государственный университет

E-mail: nik-yurasov@yandex.ru

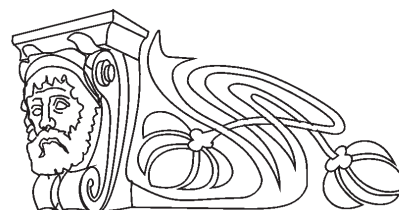
Показана высокая эффективность применения анионного полимерного сорбента в процессах сорбции и десорбции проб водных растворов органических веществ. Рекомендованы оптимальные условия его использования в качестве сорбента проб водных объектов окружающей среды в процессах химико-аналитического контроля экологических загрязнителей природного и антропогенного происхождения.

**Ключевые слова:** анионный полимерный сорбент, водная проба, сорбционные свойства, органические вещества, степень экстракции, масс-спектрометрия.

### Using Polymeric Sorbent Technologies for Ecology Monitoring of Water Objects

T. A. Bayburdov, E. I. Berizovskaya, V. V. Vasin,  
V. M. Goncharov, A. V. Malinin, V. S. Perelygin,  
L. L. Stupen'kova, N. A. Yurasov

In this paper the high efficiency of the anionic absorbent polymer in the sorption and desorption of samples of aqueous solutions of organic substances. Recommended that the optimal conditions for use as a sorbent sample of water objects of the environment in the process of chemical and analytical monitoring of environmental pollutants of natural and anthropogenic origin.



**Key words:** anionic polymeric absorbent, water sample, sorption conditions, organic compounds, coefficient of extraction, mass spectrometry.

### Введение

Химико-аналитический контроль является одной из составляющих экологического мониторинга, относящегося к организационно-правовому обеспечению мероприятий по охране окружающей среды. В задачи экологического мониторинга входят контроль состояния объектов окружающей среды (ООС) и соблюдение требований нормативных документов экологического законодательства по рациональному использованию природных ресурсов.

Так, мониторинг водных объектов представляет собой систему мероприятий по проведению химико-аналитического контроля экологических загрязнителей природного и антропогенного происхождения. Определение таких веществ в следовых количествах требует применения систематического анализа, в основу которого положены