

УДК 549.6:549.731.13:544.723.212:615.281.9

## **КОМПОЗИТЫ ГАЛЛУАЗИТА С ОКСИДАМИ ЖЕЛЕЗА КАК НОСИТЕЛИ ТЕТРАЦИКЛИНА. АДсорбЦИОННЫЕ СВОЙСТВА И АНТИМИКРОБНАЯ АКТИВНОСТЬ *IN VITRO***

**© 2025 г. О. В. Алексеева<sup>1</sup>, А. В. Носков<sup>1, \*</sup>, Д. Н. Яшкова<sup>1</sup>,  
О. Ю. Кузнецов<sup>2</sup>, М. А. Кириленко<sup>2</sup>, А. В. Агафонов<sup>1</sup>**

<sup>1</sup> *ФГБУН Институт химии растворов им. Г.А. Крестова Российской академии наук,  
Россия, 153045, Иваново, ул. Академическая, 1*

<sup>2</sup> *ФГБОУ ВО Ивановский государственный медицинский университет,  
Россия, 153012, Иваново, Шереметевский пр-кт, 8  
e-mail: [avn@isc-ras.ru](mailto:avn@isc-ras.ru)*

Поступила в редакцию 22.10.2025 г.

После доработки 04.12.2025 г.

Принята к публикации 15.12.2025 г.

Методом химического соосаждения синтезирован композиционный порошкообразный материал галлуазит/оксид железа и исследованы сорбционные свойства галлуазита и композита по отношению к тетрациклину. Установлено, что композит галлуазит/оксид железа является более эффективным сорбентом по сравнению с галлуазитом. На основании результатов математической обработки экспериментальных данных сделан вывод, что кинетика сорбционного процесса может быть описана кинетическими моделями псевдопервого или псевдвторого порядка. Исследованы антимикробные свойства образцов синтезированных композитов до и после адсорбции тетрациклина по отношению к бактериям *E. coli* M-17. Установлено, что насыщение композита антибиотиком приводит к снижению жизнеспособности бактерий.

*Ключевые слова:* галлуазит; оксид железа; тетрациклин; адсорбция; ИК спектры; *Escherichia coli*

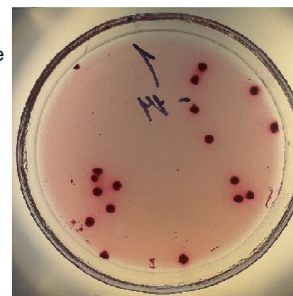
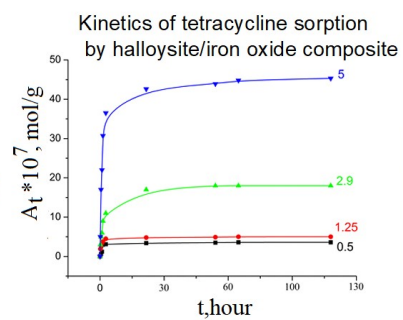
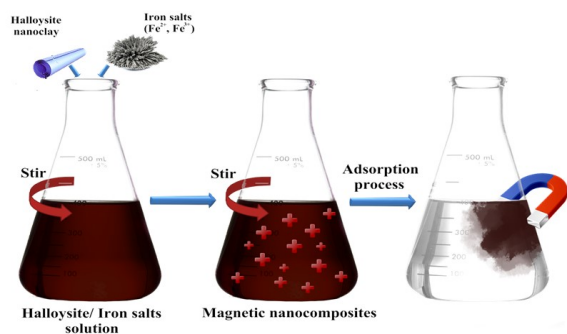
# **Halloysite-Iron Oxide Composites as Tetracycline Carriers: Adsorption Properties and Antimicrobial Activity *in Vitro***

**© 2025 O. V. Alekseeva, A. V. Noskov, D. N. Yashkova,  
O. Yu. Kuznetsov, M. A. Kirilenko, A. V. Agafonov**

A halloysite/iron oxide composite powder was synthesized using chemical coprecipitation. The sorption properties of halloysite and composite in relation to tetracycline were studied. It was found that the halloysite/iron oxide composite is a more effective sorbent than halloysite. Based on the results of mathematical processing of the experimental data, it was concluded that the kinetics of the sorption process can be described by pseudo-first-order or pseudo-second-order kinetic models. The antimicrobial properties of synthesized composite samples against *E. coli M-17* bacteria were studied before and after tetracycline adsorption. It was found that saturation of the composite with the antibiotic leads to a decrease in bacterial viability.

*Keywords:* halloysite; iron oxide; tetracycline; adsorption; IR spectra; *Escherichia coli*

# ГРАФИЧЕСКИЙ АБСТРАКТ (Алексеева О.В.)



## ВВЕДЕНИЕ

В последние годы одной из актуальных экологических проблем стало загрязнение водных ресурсов фармацевтическими препаратами. Неконтролируемое поступление лекарственных препаратов и продуктов их распада в окружающую среду, а также неэффективное удаление таких загрязняющих веществ большинством очистных сооружений может разрушить естественную экосистему, изменяя состояние равновесия.

По объему промышленного производства и потребления фармацевтических препаратов лидирующее место занимают антибиотики, которые применяются для лечения болезней и профилактики бактериальных инфекций у людей, животных и водных организмов. Благодаря высокой противомикробной активности и относительно низкой стоимости антибиотики тетрациклинового ряда занимают одно из первых мест в ветеринарной практике [1]. Присутствие даже низких концентраций тетрациклинов в жидких средах (грунтовых, сточных водах и питьевой воде) и почвах влияет на биоразнообразие путем угнетения отдельных видов растений, животных, микроорганизмов и повышает устойчивость бактерий к лекарственным соединениям.

Для решения экологических задач и сохранения природных ресурсов разработаны различные методы удаления тетрациклина из жидких сред, такие как адсорбция, мембранная фильтрация, фотокатализ, электрохимический способ и др. [2, 3].

Одним из наиболее перспективных методов удаления фармпollютантов из водных сред является адсорбция. Это рентабельный, простой в аппаратном оформлении (возможность непрерывного проведения и автоматизации процесса) и эффективный метод извлечения различных загрязняющих веществ даже при их очень низких концентрациях [4]. В последние годы для сорбционного выделения и концентрирования

фармацевтических препаратов часто используют активированный уголь, цеолит, углеродные нанотрубки, глинистые минералы, оксиды металлов [5–8].

Галлуазит представляет собой природный глинистый минерал группы каолина, состоящий из слоев оксидов алюминия и кремния, свернутых в трубки. В нанотрубках может быть 15 и более слоев. Химическая формула гидратированного галлуазита –  $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Особенностью структуры галлуазитовых нанотрубок является то, что внешняя и внутренняя поверхности имеют разный химический состав и отличаются по реакционной способности. На внешней поверхности нанотрубок располагаются Si–O–Si группы, в то время как на внутренней поверхности – Al–OH группы [9, 10]. Длина нанотрубок находится в диапазоне от 400 до 1500 нм, внутренний диаметр составляет 10–15 нм [11, 12].

Благодаря своей нанотрубчатой структуре, уникальным свойствам поверхности, а также химической и термической стабильности, нетоксичности и биосовместимости, галлуазит широко применяется в фармацевтике, в медицине для адресной доставки лекарств, в медицинских имплантах, в экологических технологиях в качестве адсорбентов для удаления ионов металлов и токсичных органических соединений [13, 14]. В ряде публикаций [15, 16] показано, что сорбционные свойства галлуазита можно значительно улучшить путем его модификации оксидами железа, что позволит легко извлекать адсорбент с помощью магнитной сепарации после адсорбции или регенерации. Среди широко исследуемых в настоящее время железосодержащих оксидов можно выделить магнетит ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) и маггемит ( $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ ), обладающие низкой стоимостью и экологической безопасностью [17]. Необходимо отметить, что при модификации галлуазита оксидом железа было установлено уменьшение удельной площади поверхности (с 57 до 53 м<sup>2</sup>/г) и объема пор (с 0.147 до 0.114 см<sup>3</sup>/г) [18]. Характеризация галлуазита и его композита с оксидом железа приведена ранее в статье [19].

В литературе представлено много статей, посвященных удалению тетрациклина из жидких сред с использованием адсорбентов различной природы [20-23]. Однако сорбционные свойства наноглин по отношению к антибиотику изучены недостаточно [24, 25]. При этом следует отметить высокую сорбционную способность оксида железа по отношению к тетрациклину [26]. Поэтому можно ожидать, что модификация галлуазита оксидом железа будет способствовать повышению количественных параметров сорбции тетрациклина. Кроме того, использование адсорбционного процесса может стать одним из способов закрепления антибиотиков тетрациклинового ряда на глинистых минералах, что позволит получать антибактериальные материалы, совмещающие в себе хорошие бактерицидные и сорбционные свойства.

Целью настоящей работы являлось получение композита галлуазит/оксид железа, исследование его сорбционных свойств по отношению к тетрациклину, а также оценка влияния образцов композита (до и после сорбции) на жизнеспособность грамотрицательных бактерий *E. coli*.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве объектов исследования были использованы порошки галлуазита (Sigma-Aldrich, США), оксида железа и композиционный материал галлуазит/оксид железа, полученный методом химического соосаждения.

Оценку адсорбционных свойств исследуемых порошков проводили по отношению к тетрациклину (4-диметиламино-1,4,4 $\alpha$ ,5,5 $\alpha$ ,6,11,12 $\alpha$ -октагидро-3,6,10,12,12 $\alpha$ -пентагидрокси-6-метил-1,11-диоксонафтацен-2-карбоксамид) с молекулярной массой 444.435 г/моль.

Для синтеза композита 6.002 г галлуазита диспергировали в 100 мл водного раствора, содержащего 1.004 г FeCl<sub>3</sub>×6H<sub>2</sub>O и 0.5 г FeCl<sub>2</sub>×4H<sub>2</sub>O, в условиях интенсивного

перемешивания и обработки ультразвуком в течение 4 ч. После этого для осаждения частиц оксида железа к смеси по каплям добавляли 12 мл водного раствора аммиака. Затем магнетизированный галлуазит отделяли внешним полем, трижды промывали дистиллированной водой до нейтральной pH и сушили в вакууме при 70°C в течение 24 ч. Синтез порошка оксида железа проводили аналогичным способом путем смешивания соответствующих реагентов, но без использования галлуазита.

Кинетику адсорбции тетрациклина на исходном галлуазите и модифицированным оксидом железа исследовали в статических условиях при 293K методом распределения вещества в гетерогенной системе сорбент – водный раствор сорбата.

В пробирки вносили навески галлуазита и композита ( $m = 0.05$  г), затем приливали равные объемы ( $V = 5$  мл) водного раствора антибиотика с начальными концентрациями  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1.25 \cdot 10^{-5}$ ;  $2.9 \cdot 10^{-5}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л и выдерживали пробы от 10 мин до 5 суток при встряхивании. Через определенные промежутки времени ( $t$ ) фазы разделяли и с использованием спектрофотометра Cary 100 UV/VIS (Австралия,  $\lambda = 258$  нм) определяли остаточную концентрацию лекарства ( $C_t$ ) в водной фазе. Количество лекарства ( $A$ , моль/г), перешедшего в фазу сорбента, рассчитывали по формуле (1):

$$A_t = \frac{(C_0 - C_t)V}{m}. \quad (1)$$

Степень извлечения тетрациклина определяли по формуле (2):

$$\alpha = (1 - C_{eq} / C_0) 100\%, \quad (2)$$

где  $C_{eq}$ , моль/л – равновесная концентрация лекарства в растворе.

ИК-спектры порошков галлуазита, оксида железа и композит галлуазит/ оксида железа виде таблеток с KBr регистрировали в диапазоне волновых чисел 4000–400  $\text{см}^{-1}$  на спектрометре Avatar 360 FT-IR ESP (Thermo Nicolet, США).

Антибактериальная активность изученных материалов была оценена по отношению к грамотрицательным бактериям *Escherichia coli* M-17, полученным из пробиотического препарата «Колибактерин» (НПО «Микроген», Россия). Для проведения исследований были выбраны образцы ( $m = 0.05$  г) композита галлуазит/оксид железа (контроль), а также аналогичные образцы после адсорбции тетрациклина (параметры адсорбции:  $C_0 = 5 \cdot 10^{-5}$  моль/л,  $t = 7200$  мин).

Микробиологический эксперимент выполнен идентично более раннему эксперименту, опубликованному нами в статье [19]. Предварительно культуру *E. coli* M-17 культивировали на скошенном мясо-пептонном агаре (МПА) в течение суток и готовили исходное разведение из расчета  $10^3$  кл/мл.

Экспериментальные образцы вносили в пробирки с МПА объемом 5 мл и подвергали стерилизации кипячением в течение 30 мин. После остывания среды в пробирки с образцами добавляли по 0.1 мл вышеуказанного разведения тестируемой культуры *E. coli*. Затем пробирки встряхивали в течение 1–2 мин и помещали на инкубацию в термостате на сутки при  $37^\circ\text{C}$ .

На следующий день пробирки встряхивали на шейкере в течение 5 мин, затем после 5 мин осаждения порошка композита, выполняли серийное десятикратное разведение материала из контрольной и опытных серий пробирок с использованием физиологического раствора до конечной степени разведения  $10^{14}$ . Для этого 1 мл исследуемого материала добавляли к 9 мл физиологического раствора, затем из этой пробирки брали 1 мл и вновь вносили в 9 мл физиологического раствора и т.д. до указанного выше разведения  $10^{14}$ .

После этого из разведений  $10^{10}$  и  $10^{14}$  были выполнены высевы по 0.1 мл на поверхность агаризованной питательной среды Эндо для оценки жизнеспособности микробной культуры. Посевной материал равномерно распределяли по поверхности



питательной среды Эндо стерильным шпателем. Затем посеvy помещали в термостат на сутки при температуре 37°C для роста тестируемой бактериальной культуры.

Оценка жизнеспособности данной культуры в соответствующих разведениях была выполнена на следующий день путем подсчета образовавшихся окрашенных колоний *E. coli* (КОЕ – колониобразующие единицы). При этом учитывали степень соответствующего разведения, объем взятого для посева материала и количество выросших на поверхности среды колоний из единичных жизнеспособных клеток.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

*Кинетика сорбции тетрациклина на галлуазите и композите галлуазит/оксид железа*

Для оценки сорбционных свойств галлуазита и композита галлуазит/оксид железа было проведено исследование кинетики удаления тетрациклина из водных растворов. На Рис. 1 представлены экспериментальные данные, характеризующие влияние начальной концентрации лекарства и времени контакта фаз на количество адсорбированного тетрациклина, рассчитанное по формуле (1). Кроме того, в Табл. 1 найденные значения равновесных концентраций лекарства в сорбентах представлены (для удобства) в [моль/г] и в [мг/г].

**Рис. 1.** Влияние начальной концентрации тетрациклина на количество препарата, адсорбированного галлуазитом (а) и композитом галлуазит/оксид железа (б). Подписи кривых соответствуют значениям  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1.25 \cdot 10^{-5}$ ;  $2.9 \cdot 10^{-5}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л

**Таблица 1.** Концентрация тетрациклина (в [моль/г] и в [мг/г]), адсорбированного на галлуазите и композите галлуазит/оксид железа, в зависимости от начальной концентрации лекарства в растворе

Начальная концентрация тетрациклина		Адсорбция на галлуазите		Адсорбция на композите	
$C_0 \times 10^5$ , моль/л	$C_0$ , мг/мл	$A_{eq} \times 10^7$ , моль/г	$A_{eq}$ , мг/г	$A_{eq} \times 10^7$ , моль/г	$A_{eq}$ , мг/г
0.5	0.25	3	1.52	3.60	1.82
1.25	0.63	4.30	2.17	5	2.53
2.9	1.47	12	6.07	18	9.10
5	2.53	24.1	12.18	45.30	22.90

Как видно, чем больше  $C_0$ , тем выше количество препарата в фазе сорбента. Это означает, что движущая сила адсорбции увеличивается за счет повышения концентрации лекарственного средства. Кроме того, из сравнения данных, представленных на рисунках, можно заключить, что галлуазит/оксид железа является более эффективным сорбентом по сравнению с галлуазитом.

На начальном участке кинетических кривых величина  $A$  быстро увеличивается со временем и достигает равновесного значения  $A_{eq}$ . Для композита время достижения равновесия ( $t_{eq}$ ) значительно меньше по сравнению с галлуазитом (Табл. 2).

Более высокая эффективность магнетизированного галлуазита иллюстрируется также результатами расчетов степени извлечения (Табл. 2). Например, при  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л лекарство адсорбировалось на 60% для галлуазита и на 97.2% для образцов

композита. Можно предположить, что более высокая адсорбционная активность композита связана с наличием новых сорбционно-активных центров, которые содержат железосодержащие частицы.

**Таблица 2.** Влияние начальной концентрации тетрациклина на время достижения равновесия и степень извлечения антибиотика при адсорбции на галлуазите и композите галлуазит/оксид железа

$C_0$ , моль/л	Галлуазит		Галлуазит/оксид железа	
	$t_{eq}$ , час	$\alpha$ , %	$t_{eq}$ , час	$\alpha$ , %
$0.5 \cdot 10^{-5}$	65	60	25	97.2
$1.25 \cdot 10^{-5}$	85	56.9	35	94.0
$2.9 \cdot 10^{-5}$	75	55.8	50	92.2
$5 \cdot 10^{-5}$	90	51.72	75	90.6

Для математического описания кинетики адсорбции в гетерогенной системе нужно определить порядок реакции и уравнение, по которому можно рассчитать константу скорости процесса. В настоящей работе экспериментальные данные по адсорбции тетрациклина были обработаны с помощью моделей реакций псевдопервого порядка, псевдовторого порядка, диффузионной модели Вебера-Морриса (Weber–Morris) и модифицированного уравнения Еловича (Рогинского-Зельдовича) [27–31], которым соответствуют Ур. (3), (4), (5) и (6):

$$A_t = A_{eq} [1 - e^{-k_1 t}], \quad (3)$$

$$A_t = \frac{k_2 A_{eq}^2 t}{1 + k_2 A_{eq} t}, \quad (4)$$

$$A_t = k_d \sqrt{t} + g, \quad (5)$$

$$A_t = \frac{1}{\beta} \ln t + \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) \quad (6)$$

где  $A_{eq}$  – равновесная концентрация сорбированного тетрациклина;  $k_1$  и  $k_2$  – кинетические константы для реакций псевдопервого и псевдовторого порядков, соответственно;  $k_d$  – константа скорости диффузии; параметр  $g$  зависит от толщины пограничного слоя;  $\alpha$  – начальная скорость сорбционного процесса;  $\beta$  – константа десорбции.

Величины  $A_{eq}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_d$ ;  $g$ ;  $\alpha$  и  $\beta$ , входящие в Ур. (3)–(6), были определены методом наименьших квадратов на основании экспериментальных данных с использованием программного пакета OriginPro 7.0. Степень адекватности выбранных моделей была оценена по значениям коэффициента детерминации ( $R^2$ ).

На Рис. 2 приведены экспериментальные данные по адсорбции тетрациклина на галлуазите для начальной концентрации антибиотика  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л, а также аппроксимирующие кривые, соответствующие перечисленным выше моделям. Аналогичные результаты для адсорбции на композите галлуазит/оксид железа представлены на Рис. 3. А в Приложении – данные для других начальных концентраций.

**Рис. 2.** Кинетика сорбции тетрациклина на галлуазите для начальной концентрации препарата  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Экспериментальные данные (■) и различные аппроксимирующие кривые: модель кинетики псевдопервого порядка (1); модель кинетики псевдовторого порядка (2); диффузионная модель (3); модель Еловича (4)

**Рис. 3.** Кинетика сорбции тетрациклина на композите галлуазит/оксид железа для начальной концентрации препарата  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Экспериментальные данные (■) и

различные аппроксимирующие кривые: модель кинетики псевдопервого порядка (1); модель псевдовторого порядка (2); диффузионная модель (3); модель Еловича (4)

**Таблица 3.** Количественные характеристики кинетики адсорбции тетрациклина на галлуазите и композите галлуазит/оксид железа в зависимости от начальной концентрации антибиотика, полученные с использованием различных теоретических моделей

Параметры	$C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$		$C_0 = 1.25 \cdot 10^{-5}$		$C_0 = 2.9 \cdot 10^{-5}$		$C_0 = 5 \cdot 10^{-5}$ моль/л	
	Галлуази	Компози	Галлуази	Компози	Галлуази	Компози	Галлуази	Компози
Кинетическая модель псевдопервого порядка								
$A_{eq} \cdot 10^7$ моль/г	2.75	3.55	3.96	4.77	11.45	17.63	24.09	43.74
$k_1$ , мин <sup>-1</sup>	0.005	0.011	0.007	0.03	0.008	0.007	0.008	0.013
$R^2$	0.979	0.947	0.978	0.950	0.979	0.977	0.943	0.990
Кинетическая модель псевдовторого порядка								
$A_{eq} \cdot 10^7$ моль/г	2.95	3.66	4.18	4.94	12.07	18.25	25.10	45.23
$k_2$ , г/моль/мин	0.005	0.014	0.009	0.045	0.009	0.001	0.010	0.02
$R^2$	0.986	0.919	0.979	0.990	0.985	0.991	0.911	0.993
Диффузионная модель								
$k_d \cdot 10^7$ , моль/г/мин <sup>0.5</sup>	0.034	0.033	0.040	0.029	0.120	0.18	0.249	0.375
$g \cdot 10^7$ , моль/г	0.531	1.39	1.190	3.08	3.630	5.90	7.609	19.99
$R^2$	0.865	0.539	0.811	0.622	0.786	0.817	0.586	0.650
Модель Еловича								

$\alpha \cdot 10^{-7}$ , моль/г/мин	0.046	0.186	0.131	12.935	0.404	0.773	0.732	4.981
$\beta \cdot 10^7$ , г/моль	2.133	1.949	1.659	2.298	0.574	0.396	0.268	0.178
$R^2$	0.973	0.778	0.954	0.871	0.960	0.973	0.800	0.891

Значения  $A_{eq}$ ,  $k_1$ ,  $k_2$ ,  $k_d$ ,  $g$ ,  $\alpha$  и  $\beta$ , установленные в результате аппроксимации, приведены в Табл. 3.

Как видно из Табл. 3, при использовании кинетических моделей псевдопервого или псевдовторого порядка величина коэффициента детерминации почти всегда выше 0.95, тогда как в случае обработки по диффузионной модели установлена низкая степень корреляции. Это свидетельствует о том, что процесс контролируется собственно сорбционной стадией, а диффузионный подвод частиц сорбата не влияет на его скорость. Однако представленные данные не позволяют сделать вывод о том, какая из кинетических моделей - псевдопервого или псевдовторого порядка – является предпочтительной.

Необходимо отметить, что в случае адсорбции тетрациклина на галлуазите высокие коэффициенты детерминации получены также при использовании модели Еловича, что свидетельствует о роли обратного процесса (десорбции).

#### *Изотермы сорбции тетрациклина на галлуазите и композите галлуазит/оксид железа*

Значения равновесных концентраций, полученные при изучении кинетики сорбции, могут быть использованы для построения изотерм и последующего анализа с использованием теоретических представлений. В текущем исследовании в случае сорбции на галлуазите были построены изотермы для равновесных концентраций тетрациклина в растворе в диапазоне  $(2.2 \div 22.2) \cdot 10^{-6}$  моль/л, а в случае сорбции на композите – в

диапазоне концентраций  $(0.1 \div 9.9) \cdot 10^{-6}$  моль/л (Рис. 4).

**Рис. 4.** Изотермы адсорбции тетрациклина галлуазитом (1) и композитом галлуазит/оксид железа (2). Экспериментальные данные (■) и аппроксимирующие прямые, соответствующие модели Генри

Как видно, в данных концентрационных интервалах для исследованных адсорбентов наблюдаются практически пропорциональные зависимости  $A_{eq}(C_{eq})$  (закон Генри [32]):

$$A_{eq} = K_H C_{eq} \quad (7)$$

Значение константы Генри  $K_H$  в случае сорбции на композите значительно превосходят таковые для сорбции на галлуазите (Табл. 4), что указывает на большую эффективность композитного сорбента. По-видимому, это обусловлено наличием дополнительных адсорбционных центров, связанных с оксидом железа, что согласуется с литературными данными по сорбции тетрациклина на оксиде железа [26].

**Таблица 4.** Параметры изотерм сорбции тетрациклина галлуазитом и композитом галлуазит/оксид железа, рассчитанные с использованием модели Генри

Параметры	Галлуазит	Галлуазит/оксид железа
$K_H$ , л/г	0.135	0.377
$R^2$	0.971	0.917

*Инфракрасные спектры исследованных материалов до и после сорбции  
тетрациклина*

На Рис. 5 представлены ИК спектры галлуазита, оксида железа и композита галлуазит/оксид железа до и после сорбции тетрациклина. В спектре галлуазита (Рис. 5, спектр 1) пики при 3695 и 3620  $\text{см}^{-1}$  связаны с валентными колебаниями групп Al–ОН. Полоса с максимумом при 1640  $\text{см}^{-1}$  относится к деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды. Пик при 907  $\text{см}^{-1}$  соответствует деформационным колебаниям связей Al–ОН в галлуазите. Деформационные колебания силанольных групп Si–ОН проявляются при 752  $\text{см}^{-1}$ . Полосы с максимумами при 533 и 465  $\text{см}^{-1}$  отвечают деформационным колебаниям групп Al–O–Si и Si–O–Si соответственно [33, 34].

В спектре оксида железа (Рис. 5, спектр 2) наблюдаются пики при 465 и 539  $\text{см}^{-1}$ , обусловленные валентными колебаниями связей Fe–O–Fe для окта- ( $\text{FeO}_6$ ) и тетраэдрических групп ( $\text{FeO}_4$ ). Пики поглощения в области 3700–3620  $\text{см}^{-1}$  и 1640  $\text{см}^{-1}$  соответствуют валентным колебаниям функциональных групп ОН и деформационным колебаниям молекул воды [35].

**Рис. 5.** ИК-спектры: галлуазит (1), оксид железа (2), композит галлуазит/оксид железа (3), композит галлуазит/оксид железа после сорбции тетрациклина (4)

При модификации поверхности галлуазита железосодержащими частицами наблюдается изменение положения и интенсивности полос поглощения как галлуазита, так и оксида железа (Рис. 5, спектр 3). Как видно, в ИК-спектре композита по сравнению со спектром галлуазита наблюдаются: изменение контура широкой полосы в области 3700–2900  $\text{см}^{-1}$  с пиком при 3400  $\text{см}^{-1}$ ; уменьшение интенсивности и коротковолновый сдвиг на 10  $\text{см}^{-1}$  положения максимума полосы при 1630  $\text{см}^{-1}$ . Пик около 1030  $\text{см}^{-1}$  относится к валентным колебаниям связи Si–O–Si. Полоса в области 720–490  $\text{см}^{-1}$  с пиком при 562  $\text{см}^{-1}$  обусловлена наличием в композите оксидов железа. Изменение контура



полосы поглощения связано с образованием водородных связей между кислородсодержащими группами оксида железа и галлуазита. Полоса, наблюдаемая при  $540\text{ см}^{-1}$ , относится к деформационным колебаниям связи Fe–O в оксиде железа. Следует отметить, что в спектре композита полоса Al–O–Si галлуазита при  $532\text{ см}^{-1}$  и характерный пик оксида железа около  $534\text{ см}^{-1}$  могут перекрываться [36].

Согласно литературным данным [37], ИК-спектр тетрациклина содержит характерные полосы поглощения валентных колебаний N–H и O–H в области  $3341\text{--}3329\text{ см}^{-1}$  и ароматических валентных колебаний C–H при  $3085\text{--}3024\text{ см}^{-1}$ . Полосы поглощения при  $2995\text{--}2863\text{ см}^{-1}$  и  $1648\text{--}1582\text{ см}^{-1}$  относят к валентным колебаниям связи  $\text{CH}_3$  и C=C соответственно. Пики при  $1250\text{--}1000\text{ см}^{-1}$  и  $995\text{ см}^{-1}$  соответствуют деформационным колебаниям связей C–H в плоскости и валентным колебаниям связей C–N соответственно.

В ИК спектре композита после сорбции тетрациклина (Рис. 5, спектр 4) широкая полоса в интервале  $3700\text{--}2800$  содержит перекрывающиеся полосы, характеризующие валентные колебания Al–OH групп, N–H аминной группы, гидроксильные группы воды, а также асимметричные и симметричные колебания C–H групп композита и лекарственного соединения. Также наблюдается сдвиг полосы поглощения с максимумом при  $1635\text{ см}^{-1}$ , относящейся к деформационным колебаниям адсорбированных молекул воды, на  $5\text{ см}^{-1}$  в высокочастотную область; появляется новая полоса в области  $1420\text{ см}^{-1}$ , соответствующая валентным колебаниям связи C–H и C=C групп ароматического кольца. Широкая полоса в области  $1200\text{--}950\text{ см}^{-1}$  может быть обусловлена деформационными колебаниями C–H групп ароматического кольца и валентным колебаниям C–N. Такие изменения в спектре галлуазит/оксид железа после сорбции тетрациклина дают основание полагать, что адсорбция лекарственного соединения осуществляется в результате электростатического взаимодействия функциональных групп композита и тетрациклина [38].

### Исследование антимикробной активности

Как упоминалось во Введении, в настоящее время как галлуазит, так и тетрациклин широко используются в биомедицине и ветеринарии. Поэтому значительный интерес представляют исследования, посвященные оценке жизнеспособности клеток бактериальных культур в ходе культивирования в присутствии образцов соединений на основе глинистых материалов, содержащих антибиотики. Бактериальные культуры организмов человека и животных могут служить тест-индикаторами влияния различных химических реагентов неорганической и органической природы.

В настоящей работе были проведены исследования биологической активности синтезированных композитов галлуазит/оксид железа до и после адсорбции тетрациклина. В ходе проведенных экспериментов была оценена жизнеспособность грамотрицательных бактерий *E. coli* М-17 в условиях культивирования с использованием образцов композита, насыщенных тетрациклином.

**Рис. 6.** Жизнеспособность культуры *E. coli* М-17 на среде Эндо (разведение  $10^{14}$ ): в присутствии композита галлуазит/оксид железа (а); в присутствии композита галлуазит/оксид железа, насыщенного тетрациклином (б)

**Таблица 5.** Влияние тетрациклина на жизнеспособность *E.coli* (КОЕ/мл) при культивировании совместно с образцами галлуазит/оксид железа

Образец	Жизнеспособность бактерий <i>E.coli</i> (КОЕ/мл)	
	$10^{10}$	$10^{14}$
Галлуазит/оксид железа (контроль)	Сплошной «сливной» рост. Счет невозможен	164*

Галлуазит/оксид железа (после сорбции тетрациклина)	Сплошной «сливной» рост. Счет невозможен	13.7
---	---	------

\* получено в работе [19].

Результаты, представленные на Рис. 6 и в Табл. 5, демонстрируют значительное влияние добавок антибиотика на жизнеспособность бактериальной культуры.

Для образца, содержащего галлуазит/оксид железа после сорбции тетрациклина, при разведении  $10^{10}$  наблюдался сплошной рост колоний *E. coli*, также как и в контрольном эксперименте (до сорбции). Это указывает на высокую жизнеспособность бактерий в среде в присутствии сорбента, насыщенного антибиотиком.

Однако для более высокого разведения ( $10^{14}$ ), когда стала возможной количественная оценка колоний (в КОЕ/мл), можно заключить, что насыщение тетрациклином образца композита галлуазит/оксид железа негативно повлияло на рост бактерий, способствуя снижению жизнеспособности клеток *E. coli* более чем в 10 раз по сравнению с данными контрольного эксперимента, полученными нами ранее [19].

Важным аспектом полученных результатов является подтверждение гипотезы о том, что насыщение композита галлуазит/оксид железа антимикробными агентами может существенно изменять динамику роста микробных культур, показывая степень их ингибирования. В частности, применение различных сорбентов в качестве носителей антибиотиков представляет собой многообещающий подход, который может значительно расширить возможности в области разработки эффективных методов контроля развития микробных культур. Использование сорбентов может улучшить биоактивность антибиотиков, обеспечивая целенаправленное и более продолжительное действие, а также способствовать снижению токсичности для окружающей среды.

Таким образом, результаты нашего эксперимента показывают необходимость проведения дальнейших исследований, связанных с расширением круга лекарственных соединений для насыщения железосодержащих композитов на основе глинистых минералов с целью оптимизации условий культивирования микроорганизмов и повышения эффективности антимикробных агентов.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследования проведены в соответствии с Госзаданием (Рег. № 122040500044-4) на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

## ФИНАНСИРОВАНИЕ

Исследования проведены в соответствии с Госзаданием (Рег. № 122040500044-4).

## СОБЛЮДЕНИЕ ЭТИЧЕСКИХ СТАНДАРТОВ

В данной работе отсутствуют исследования человека или животных.

## КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы декларируют отсутствие явных и потенциальных конфликтов интересов, связанных с публикацией данной статьи.

## БЛАГОДАРНОСТЬ

Исследования проведены на оборудовании центра коллективного пользования “Верхне-Волжский региональный центр физико-химических исследований”.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Daghrir R., Drogui P.* Tetracycline antibiotics in the environment: a review // *Environ. Chem. Lett.* 2013. V. 11. P. 209–227.  
<https://doi.org/10.1007/s10311-013-0404-8>
2. *Baskan G., Açikel U., Levent M.* Investigation of adsorption properties of oxytetracycline hydrochloride on magnetic zeolite/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles // *Adv. Powder Technol.* 2022. V. 33. P. 103600.  
<https://doi.org/10.1016/j.appt.2022.103600>
3. *Li X., Wang Y., Wang B. et al.* Combination of ozonation and electrolysis process to enhance elimination of thirty structurally diverse pharmaceuticals in aqueous solution // *J. Hazard. Mater.* 2019. V. 368. P. 281–291.  
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.062>
4. *Haciosmanoğlu G.G., Mejías C., Julia Martín J. et al.* Antibiotic adsorption by natural and modified clay minerals as designer adsorbents for wastewater treatment: A comprehensive review // *J. Environ. Manag.* 2022. V. 317. P. 115397.  
<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.115397>
5. *Hoslett J., Ghazal H., Katsou E. et al.* The removal of tetracycline from water using biochar produced from agricultural discarded material // *Sci. Total Environ.* 2021. V. 751. P. 141755.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.141755>
6. *Wang Z., Muhammad Y., Tang R. et al.* Dually organic modified bentonite with enhanced adsorption and desorption of tetracycline and ciprofloxacin // *Sep. Purif. Technol.* 2021. V. 274. P. 119059.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.119059>

7. *Xiong W., Zeng G., Yang Z. et al.* Adsorption of tetracycline antibiotics from aqueous solutions on nanocomposite multi-walled carbon nanotube functionalized MIL-53(Fe) as new adsorbent // *Sci. Total Environ.* 2018. V. 627. P. 235–244.  
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.01.249>
8. *Magomedov K.E., Omelyanchik A.S., Vorontsov S.A. et al.* SDS-modified iron oxide magnetic nanoparticles for removing of methylene blue from aqueous solution // *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2023. V. 87. № 6. P. 720–727.  
<https://doi.org/10.3103/S1062873823702027>
9. *Fizir M., Dramou P., Dahiru N.S. et al.* Halloysite nanotubes in analytical sciences and in drug delivery: A review // *Microchim. Acta.* 2018. V. 185. P. 389.  
<https://doi.org/10.1007/s00604-018-2908-1>
10. *Atyaksheva L.F., Kasyanov I.A.* Halloysite, natural aluminosilicate nanotubes: structural features and adsorption properties (a review) // *Petrol. Chem.* 2021. V. 61. P. 932–950.  
<https://doi.org/10.1134/S0965544121080119>
11. *Santos A.C., Ferreira C., Veiga F. et al.* Halloysite clay nanotubes for life sciences applications: From drug encapsulation to bioscaffold // *Adv. Colloid Interf.* 2018. V. 257. P. 58–70.  
<https://doi.org/10.1016/j.cis.2018.05.007>
12. *Pasbakhsh P., Churchman G.J., Keeling, J.L.* Characterisation of properties of various halloysites relevant to their use as nanotubes and microfibre fillers // *Appl. Clay Sci.* 2013. V. 74. P. 47–57.  
<https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.06.014>
13. *Garba Z.N., Haruna A., Tanimu A. et al.* Recent progress in the preparation, characterization, and applications of modified halloysite nanotubes as adsorbents for wastewater treatment // *Korean J. Chemical Eng.* 2023. V. 40. P. 1247–1267.

<https://doi.org/10.1007/s11814-023-1440-0>

14. *Krasilin A.A., Danilovich D. P., Yudina E. B. et al.* Crystal violet adsorption by oppositely twisted heat-treated halloysite and pecoraite nanoscrolls // *App. Clay Sci.* 2019. V. 173. P. 1–11.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2019.03.007>

15. *Alekseeva O.V., Noskov A.V., Smirnova D.N.* Adsorption of methylene blue from aqueous solutions on a halloysite/magnetite composite: experiment and modeling // *Russ. J. Phys. Chem. A.* 2022. V. 96. № 4. P. 759–764.

<https://doi.org/10.1134/S0036024422040021>

16. *Li L., Wanga F., Lv Y. et al.* Halloysite nanotubes and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles enhanced adsorption removal of heavy metal using electrospun membranes // *Appl. Clay Sci.* 2018. V. 161. P. 225–234.

<https://doi.org/10.1016/j.clay.2018.04.002>

17. *Kovalenko A.S., Shilova O.A., Nikolaev A.M., Myakin S.V.* Comparative characterization of aqueous suspensions of magnetic iron oxide nanoparticles with different phase compositions // *Colloid J.* 2023. V. 85. №. 3. P. 389–397.

<https://doi.org/10.1134/S1061933X23600239>

18. *Shipko M.N., Stepovich M.A., Noskov A.V., Alekseeva O.V., Smirnova D.N.* Anisotropy of a composite based on halloysite nanotubes and amorphous magnetite. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences: Physics.* 2022. V. 86. N 9. P. 1011–1014.

<https://doi.org/10.3103/S1062873822090283>

19. *Alekseeva O.V., Smirnova D.N., Noskov A.V. et al.* Mesoporous halloysite/magnetite composite: Synthesis, characterization and in vitro evaluation of the effect on the bacteria viability. // *Mater. Today Commun.* 2022. V. 32. P. 103877.

<https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2022.103877>

20. *Zhang Q., Zhang H., Hua Q. et al.* Effect on the adsorption performance and mechanism of antibiotics tetracyclines by the magnetic biochar used peanut shells as raw materials // *Mater. Res. Exp.* 2024. V.11. P. 045508.  
<https://doi.org/10.1088/2053-1591/ad3719>
21. *Mohammed Ali M.M., Ahmed M.J., Hameed B.H.* NaY zeolite from wheat (*Triticum aestivum* L.) straw ash used for the adsorption of tetracycline // *J. Clean. Prod.* 2018. V. 172. P. 602–608.  
<https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.10.180>
22. *Наумова Г.Н., Селифонова Е.И., Чернова Р.К. и др.* О кинетике и механизме сорбции тетрациклина глауконитом // *Сорбционные и хроматографические процессы.* 2017. Т. 17. № 1. С. 141–147.
23. *Соколова Л.И., Гальченко Д.С.* Физико-химические особенности и кинетика сорбционных взаимодействий антибиотика-природные алюмосиликаты // *Изв. вузов. Химия и хим. технология.* 2024. Т. 67. №. 9. С. 134–140.  
<https://doi.org/10.6060/ivkkt.20246709.7022>
24. *Bessaha G., Bessaha F., Mahrez N. et al.* Enhancement of the comprehensive performance of tetracycline adsorption by halloysite nanotubes: Kinetics, mechanism, and reusability study // *Desalin. Water Treat.* 2024. V. 320. P. 100695.  
<https://doi.org/10.1016/j.dwt.2024.100695>
25. *Ma Q., Zhao N., Wang S. et al.* Comparative study of the adsorption of tetracycline on clay minerals with various nanostructures: allophane, halloysite, and montmorillonite // *Clays Clay Miner.* 2024. V. 72. P. 1–14.  
<https://doi.org/10.1017/cmn.2024.33>
26. *Sun K., Cheng F., Liu Y., Hua Y, Zhang Y.* Microwave-assisted iron oxide process for efficient removal of tetracycline. // *J. Environ. Manag.* 2022. V. 307. P. 114600.



<https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.114600>

27. *Ho Y.Sh.* Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions // *Scientometrics*. 2004. V. 59. P. 171–177.

<https://doi.org/10.1023/B:SCIE.0000013305.99473.cf>

28. *Sultana M., Rownok M.H., et al.* A review on experimental chemically modified activated carbon to enhance dye and heavy metals adsorption // *Clean. Eng. Technol.* 2022. V. 6. P. 100382.

<https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100382>

29. *Mohammed N., Grishkewich N., Berry R.M. et al.* Cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads as novel adsorbents for organic dyes in aqueous solutions // *Cellulose*. 2015. V. 22. P. 3725–3738.

<https://doi.org/10.1007/s10570-015-0747-3>

30. *Alekseeva O.V., Noskov A.V., Agafonov A.V.* Structure, physicochemical properties, and adsorption performance of the ethyl cellulose/bentonite composite films // *Cellulose*. 2022. V. 29. P. 3947–3961.

<https://doi.org/10.1007/s10570-022-04546-1>

31. *Ho Y.Sh.* Review of second-order models for adsorption systems // *J. Hazard. Mater.* 2006. V. 136. № 3. P. 681–689.

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.12.043>

32. *Ayawei N., Ebelegi A.N., Wankasi D.* Modelling and interpretation of adsorption isotherms // *J. Chemistry*. 2017. V. 2017. P. 3039817.

<https://doi.org/10.1155/2017/3039817>

33. *Jing Q.X., Chai L., Huang X. et al.* Behavior of ammonium adsorption by clay mineral halloysite // *T. Nonferr. Metal. Soc.* 2017. V. 27. № 7. P. 1627–1635.

[https://doi.org/10.1016/S1003-6326\(17\)60185-7](https://doi.org/10.1016/S1003-6326(17)60185-7)

34. *Kloprogge J.T.* Characterization of halloysite by spectroscopic methods. // Dev. Clay Sci. 2016. V. 7. P. 115–136.

<https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100293-3.00006-6>

35. *Alekseeva O.V., Shipko M.N., Smirnova D.N. et al.* Physical and chemical properties of the surface of aluminosilicate halloysite nanotubes modified by magnetite nanoparticles // J. Surf. Investig. 2022. V. 15. Suppl.1. P. S18–S24.

<https://doi.org/10.1134/S1027451022020021>

36. *Fizir M., Dramou P., Zhang K. et al.* Polymer grafted-magnetic halloysite nanotube for controlled and sustained release of cationic drug // J. Colloid Interfac. 2017. V. 505. P. 476–488.

<https://doi.org/10.1016/j.jcis.2017.04.011>

37. *Trivedi M.K., Patil S., Shettigar H., Bairwa K., Jana S.* Spectroscopic characterization chloramphenicol and tetracycline: An impact of biofield treatment // Pharm. Anal. Acta. 2015. V. 6. № 7.

<http://doi.org/10.4172/2153-2435.1000395>

38. *Ramanayaka S., Sarkar B., Cooray A.T., Ok Y.S., Vithanage M.* Halloysite nanoclay supported adsorptive removal of oxytetracycline antibiotic from aqueous media. // J. Hazard. Mater. 2020. V. 384. P. 121301

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121301>

## ПОДПИСИ К РИСУНКАМ

**Рис. 1.** Влияние начальной концентрации тетрациклина на количество препарата, адсорбированного галлуазитом (а) и композитом галлуазит/оксид железа (б). Подписи кривых соответствуют значениям  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$ ;  $1.25 \cdot 10^{-5}$ ;  $2.9 \cdot 10^{-5}$  и  $5 \cdot 10^{-5}$  моль/л.

**Рис. 2.** Кинетика сорбции тетрациклина на галлуазите для начальной концентрации препарата  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Экспериментальные данные (■) и различные аппроксимирующие кривые: модель кинетики псевдопервого порядка (1); модель кинетики псевдовторого порядка (2); диффузионная модель (3); модель Еловича (4).

**Рис. 3.** Кинетика сорбции тетрациклина на композите галлуазит/оксид железа для начальной концентрации препарата  $C_0 = 0.5 \cdot 10^{-5}$  моль/л. Экспериментальные данные (■) и различные аппроксимирующие кривые: модель кинетики псевдопервого порядка (1); модель псевдовторого порядка (2); диффузионная модель (3); модель Еловича (4).

**Рис. 4.** Изотермы адсорбции тетрациклина галлуазитом (1) и композитом галлуазит/оксид железа (2). Экспериментальные данные (■) и аппроксимирующая прямая, соответствующая модели Генри.

**Рис. 5.** ИК-спектры: галлуазит (1), оксид железа (2), композит галлуазит/оксид железа (3), композит галлуазит/оксид железа после сорбции тетрациклина (4).

**Рис. 6.** Жизнеспособность культуры *E. coli* М-17 на среде Эндо (разведение  $10^{14}$ ): в присутствии композита галлуазит/оксид железа (а); в присутствии композита галлуазит/оксид железа, насыщенного тетрациклином (б).

а

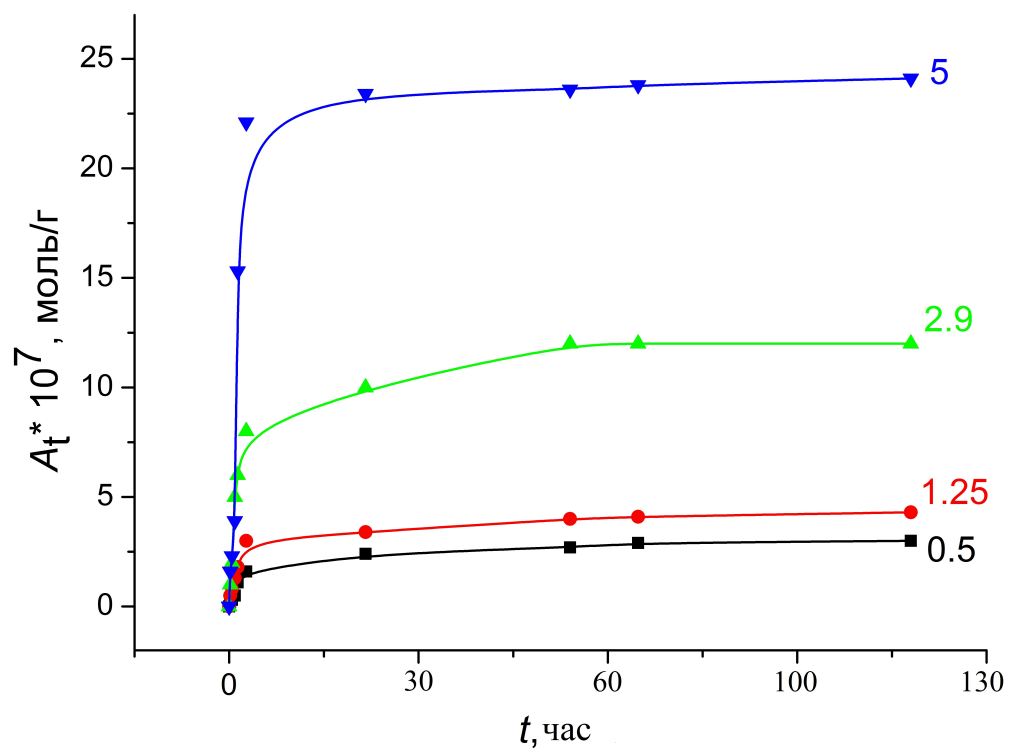


Рисунок 1а (Алексеева О.В.)

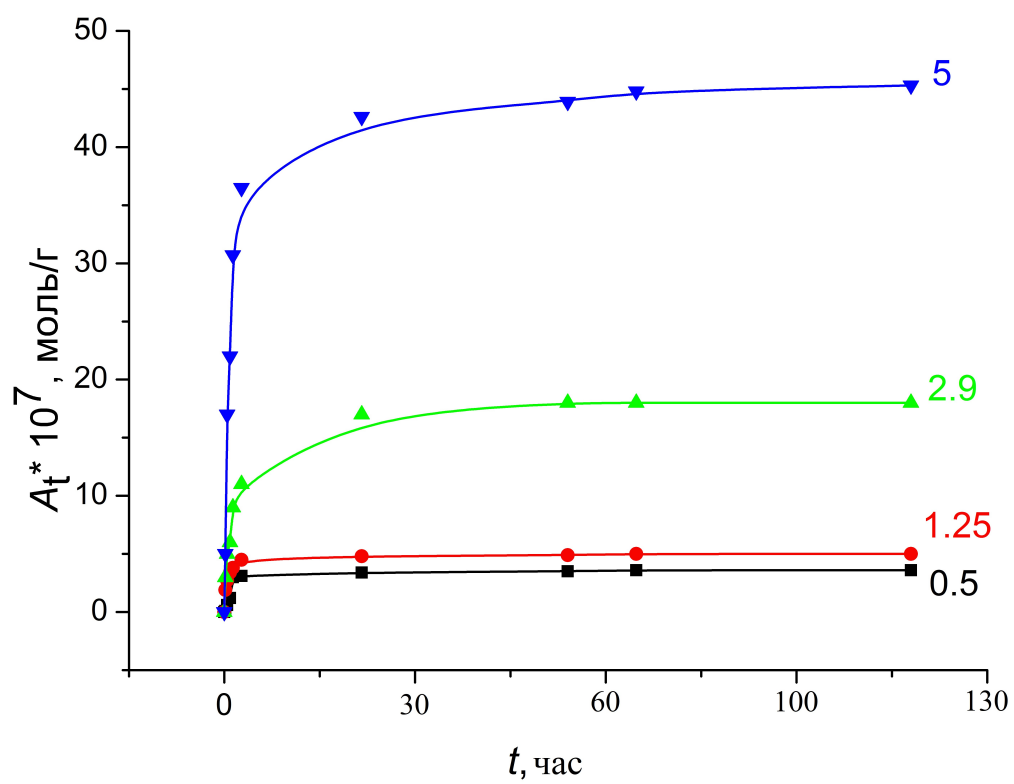


Рисунок 16 (Алексеева О.В.)

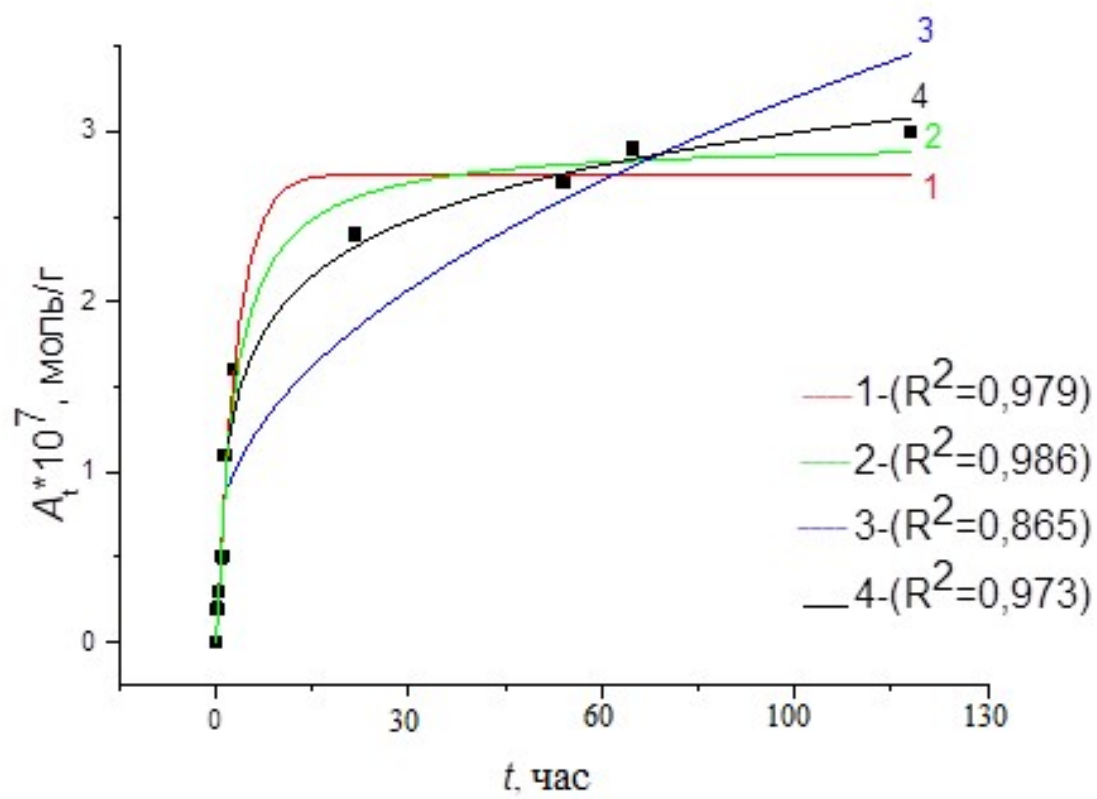


Рисунок 2 (Алексеева О.В.)

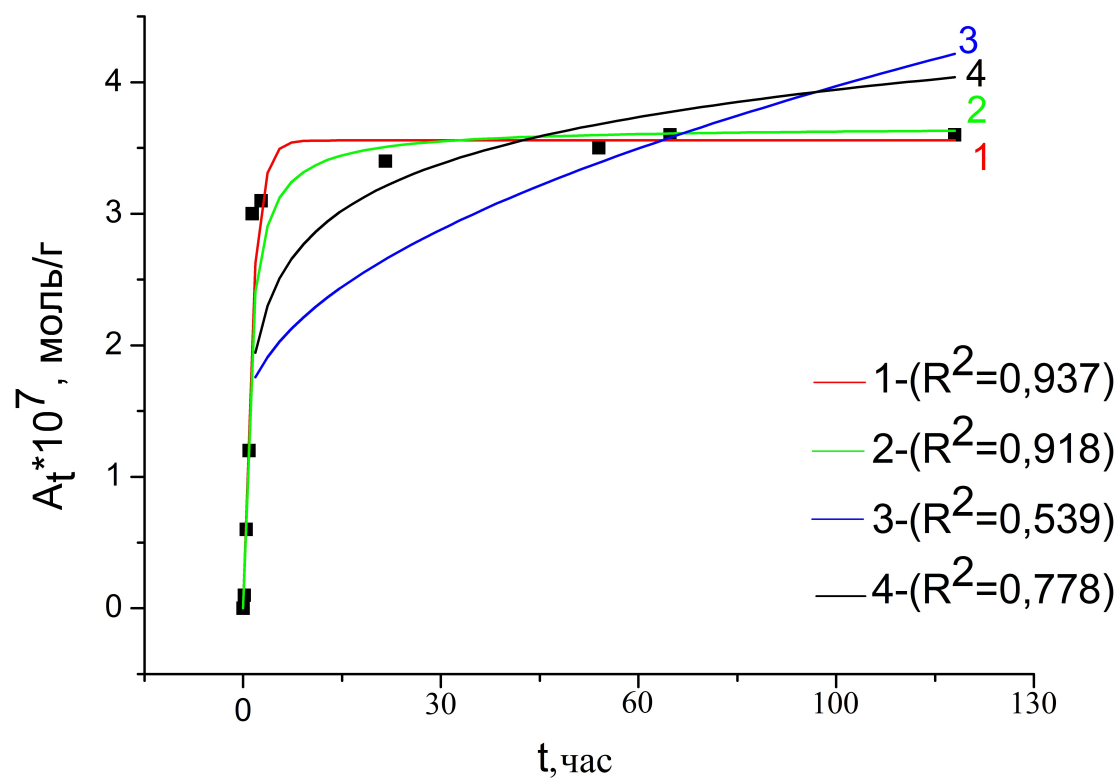


Рисунок 3 (Алексеева О.В.)

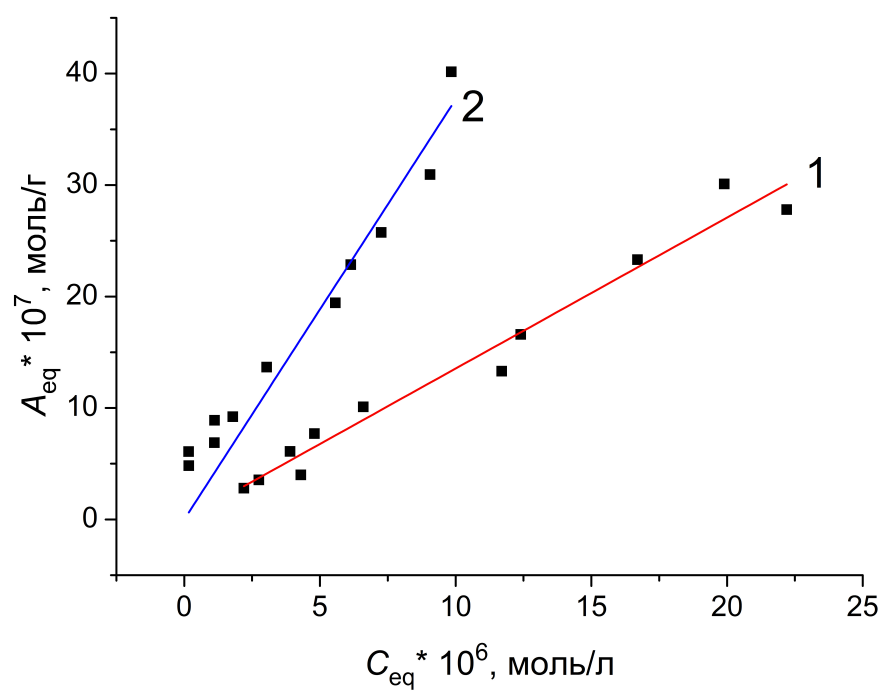


Рисунок 4 (Алексеева О.В.)



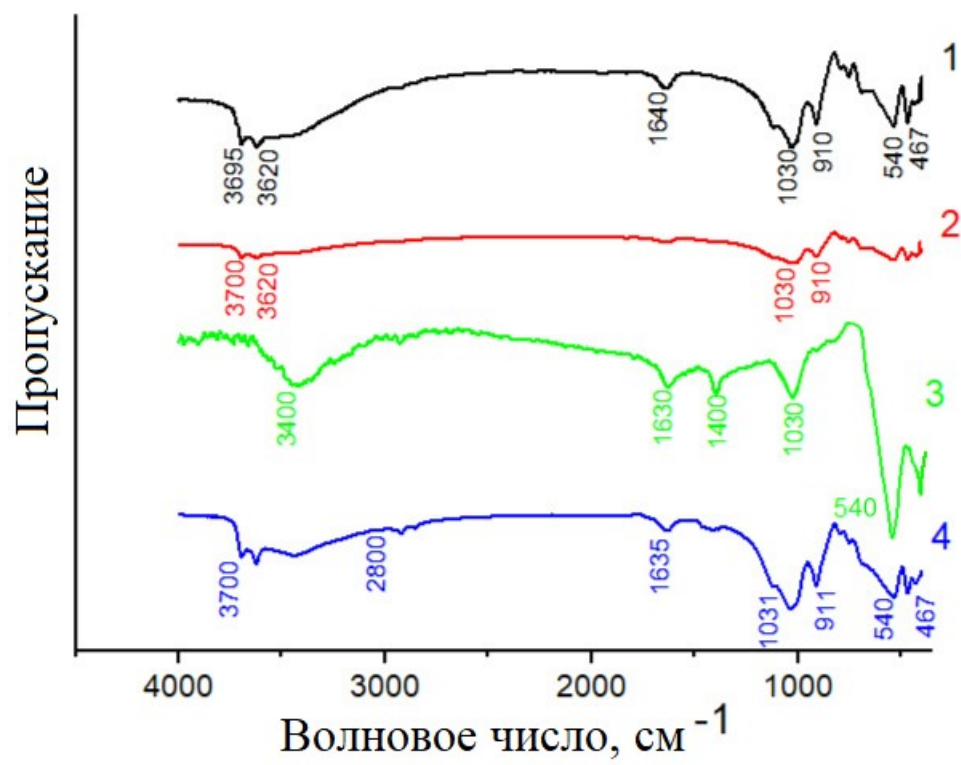


Рисунок 5 (Алексеева О.В.)

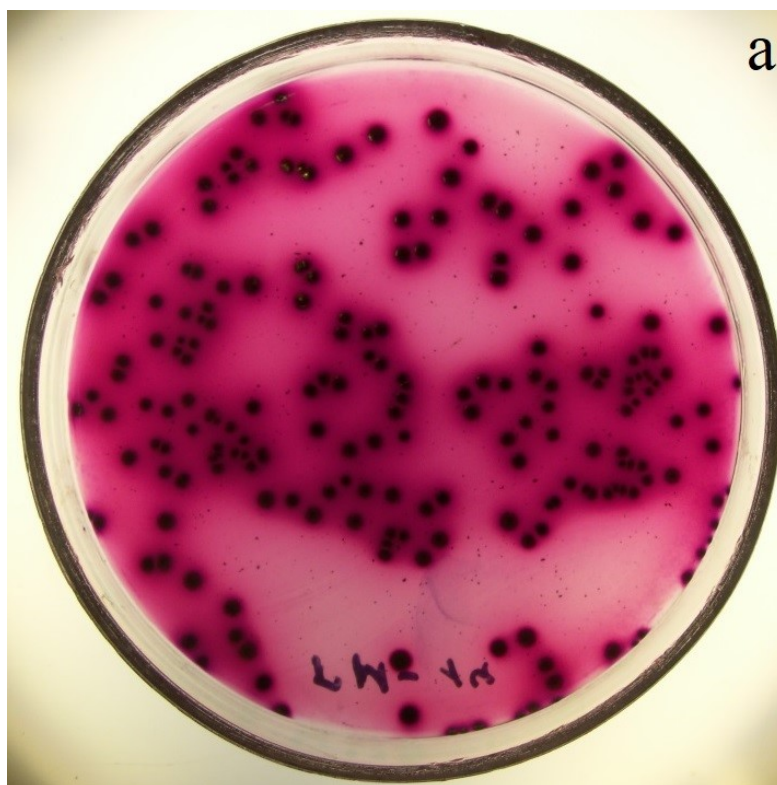


Рисунок ба (Алексеева О.В.)

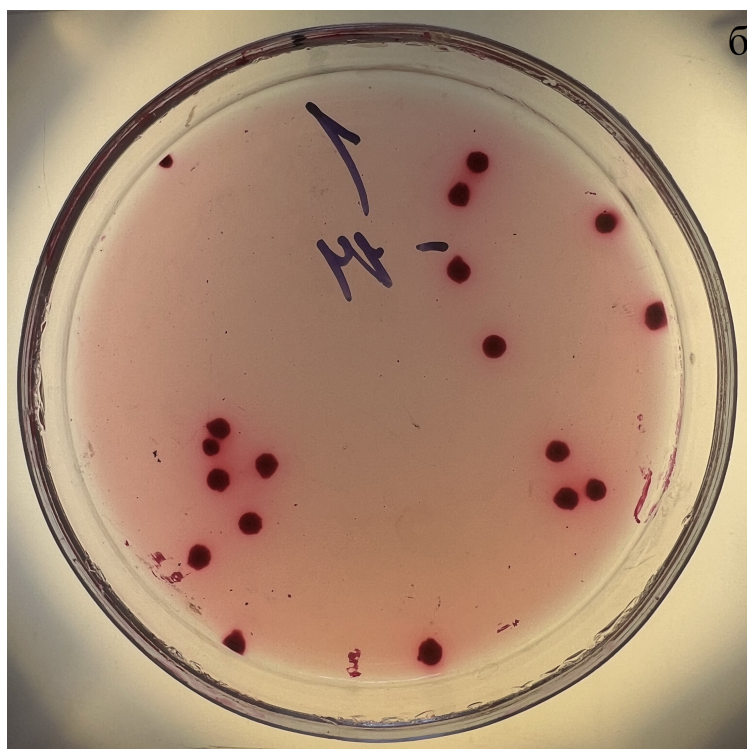


Рисунок 6б (Алексеева О.В.)