

УДК 547.91

## ОСОБЕННОСТИ СОРБЦИОННОГО КОНЦЕНТРИРОВАНИЯ САПОНИНА *QUILLAJA SAPONARIA MOLINA* НА ПРИРОДНОМ ПОЛИМЕРЕ – ХИТОЗАНЕ В ДИНАМИЧЕСКИХ И СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

© Н.В. Мироненко\*, С.О. Смусева, Т.А. Брежнева, В.Ф. Селеменев

Воронежский государственный университет, Университетская пл., 1,  
Воронеж, 394006 (Россия), e-mail: natashamir@yandex.ru

Исследовано влияние изменения технологических параметров сорбции сапонина *Quillaja Saponaria Molina* природным сорбентом – хитозаном в динамических и статических условиях на скорость сорбции и количество поглощенного вещества. Отсутствие влияния концентрации раствора сапонина на скорость сорбционного поглощения свидетельствует о наличии стерического и кинетического факторов, снижающих эффективность концентрирования сапонина при сорбции в динамических условиях. Плоская ориентация молекул сапонина экранирует активные центры хитозана, затрудняя движение сорбата вглубь к нижележащим слоям, поэтому скорость пропускания раствора не изменяет скорость сорбции и емкость хитозана по сапонину.

Рассчитаны величины эффективных коэффициентов диффузии, критерия Био и коэффициентов распределения, которые позволили установить внутридиффузионное лимитирование процесса сорбции и влияние ассоциации молекул сапонина в растворе и сорбенте на величину сорбционного параметра. Выявлены принципиальные различия при поглощении сапонина хитозаном в статических и динамических условиях. Эффективность концентрирования увеличена при сорбции в равновесных условиях, обеспечивающих при постоянном перемешивании большую доступность активных центров хитозана.

*Ключевые слова:* сапонин, хитозан, динамика, выходная кривая, коэффициент диффузии.

### Введение

Инновационным фармацевтическим направлением является конструирование лекарственных препаратов с использованием сорбционных матриц, широкую популярность среди которых завоевали энтеросорбенты. Сорбционное связывание действующих веществ позволяет контролировать их высвобождение, следовательно, увеличивает селективность оказываемого терапевтического эффекта. В свою очередь, получаемый релизинг-эффект может привести к снижению порога токсичности сорбируемого соединения [1, 2]. Препараты на основе гликозидных соединений, в частности сапонинов *Quillaja Saponaria Molina* (рис. 1), находят широкое применение в медицине в качестве лекарственных средств при бронхитах, но из-за сильного раздражающего действия на слизистые оболочки и угнетающего влияния на сердце их используют ограниченно. Экстракты коры дерева *Quillaja Saponaria* применяют в косметологии в качестве противовоспалительного, для лечения грибковых заболеваний, однако это сырье не получило должного признания из-за сильных побочных эффектов [3, 4].

В качестве энтеросорбента большую популярность завоевал продукт деацетилирования хитина, полиаминосахарид природного происхождения – хитозан. Значительное число работ посвящено вопросу его модификации БАВ. Работы, проводимые авторами статьи в этом направлении, позволили установить физико-химические основы механизма связывания сапонина с хитозаном [5, 6]. Полученные результаты позволяют обоснованно и рационально

---

Мироненко Наталья Владимировна – кандидат химических наук, ассистент кафедры аналитической химии, e-mail: natashamir@yandex.ru  
Смусева Светлана Олеговна – студентка, e-mail: svetlana\_smuseva@mail.ru  
Брежнева Татьяна Александровна – кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры фармхимии и фармтехнологии, e-mail: common@chem.vsu.ru  
Селеменев Владимир Федорович – доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой аналитической химии, e-mail: common@chem.vsu.ru

\* Автор, с которым следует вести переписку.

нально решать задачу прикладного характера – концентрирования сапонина на хитозане, выбор оптимальных условий которого является целью настоящей работы. Выявление особенностей при оптимизации данного процесса позволит установить возможное изменение порога токсичности и биологической активности сапонина в фазе хитозана.

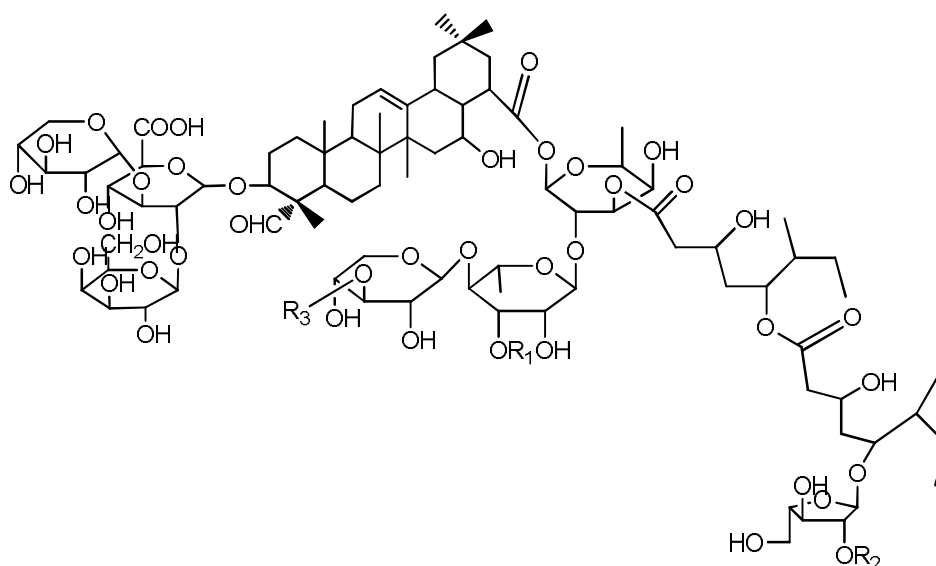


Рис. 1. Структурная формула индивидуального сапонина *Quillaja Saponaria Molina* ( $R_1 - C_9H_{12}O_9$ ,  $R_2 - C_6H_{12}O_5$ ,  $R_3 - C_5H_{10}O_5$  (апиоза))

### Объекты исследований

Объектом исследования являлся товарный образец сапонина *Quillaja Saponaria Molina* производства Бельгии. Основные характеристики образца приведены в таблице 1.

В молекуле сапонина имеется карбоксильная группа глюконовой кислоты, которая может находиться в растворе в зависимости от pH среды в молекулярной и диссоциированной форме (рис. 2) [5].

Таблица 1. Физико-химические характеристики тритерпенового сапонина *Quillaja Saponaria Molina* [7–8]

Показатель	Значение
Молекулярная масса, г/моль	2321
pH	5,8–7,0
pK (глюконовая кислота)	3,18
Растворимость, мг/мл H <sub>2</sub> O	20
Критическая концентрация мицеллообразования (диапазон), мг/мл	0,6–0,8

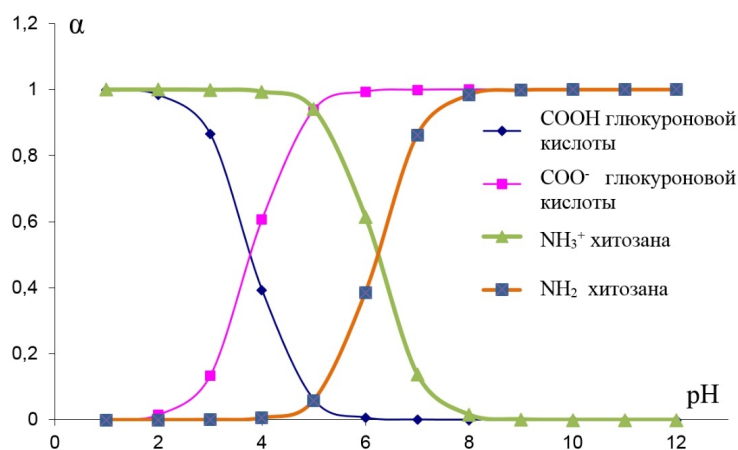


Рис. 2. Диаграмма распределения молекулярных и ионных форм сапонина *Quillaja Saponaria Molina* и хитозана

В качестве сорбента выступал хитозан – биологически активная добавка к пище, производства ООО «Фармакон Продакшн» (Санкт-Петербург), представляющая собой мелкодисперсный порошок со средним размером частиц 10–30 мкм (установленным микроскопически). Строение элементарного звена хитозана (поли[(1→4)-2-амино-2-дезоксид-β-D-глюкопиранозы]) показано на рисунке 3. Средняя молекулярная масса хитозана 250-300 кДа, степень деацетилирования – 89,6%, влажность – 7,5%, рК 6,3. В зависимости от рН раствора хитозан может существовать в аммониевой ионной или молекулярной форме (рис. 2).

Динамику сорбции изучали методом выходных кривых. Через слой хитозана сверху вниз пропускали раствор сапонина с концентрацией в диапазоне 0,1–0,25 мг/мл. Скорость пропускания поддерживали постоянной от 0,1 до 1 мл/мин. Выходящий из колонки раствор собирали фракциями по 4 мл. Процесс продолжали до тех пор, пока концентрация в фильтрате не станет постоянной. Концентрацию сапонина в фильтрате определяли спектрофотометрически по методике, приведенной в [9].

Сорбция в равновесных условиях проводилась при постоянном перемешивании, отношение массы сорбента к массе раствора составляло 1 : 1000. Навески хитозана массой  $0,2000 \pm 0,0002$  г заливали водным раствором сапонина с концентрациями 0,05–20 мг/мл. Спустя 4 ч рассчитывали количество сапонина в хитозане по убыли его концентрации в растворе.

### Обсуждение результатов

На основании имеющихся публикаций принято считать, что динамический процесс сорбции (с целью разделения или концентрирования) соединений приводит к поглощению большего количества сорбированных веществ, чем это осуществимо в статических условиях за счет постоянно обновляемого раствора [10, 11]. Очевидно, для реализации эффективно протекающего процесса необходимо установление оптимальных технологических параметров (геометрии колонки, времени сорбции, концентрации сапонина), когда достигается падение концентрации сорбируемых соединений во внешнем растворе до нуля. Для определения оптимальных условий концентрирования использовали следующие технологические критерии: концентрацию, скорость пропускания внешнего раствора, высоту и диаметр слоя сорбента.

На первом этапе работы исследовали влияние концентрации пропускаемого раствора на вид выходной кривой сорбции и количество сорбированного сапонина. Диапазон содержания сапонина в растворе соответствовал линейному участку изотермы [12]. На рисунке 4 приведены выходные кривые сорбции сапонина при концентрациях 0,1–0,25 мг/мл (скорость пропускания раствора – 0,25 мл/мин).

Из рисунка 4 видно, что скорость сорбции сапонина хитозаном (угол наклона кривых) не зависит от концентрации сапонина в растворе. Наблюдаемый вид выходных кривых характеризуется резким ростом  $C/C_0$  на начальном участке, быстрым проскоком гликозида в элюат и замедлением по мере заполнения хитозана сапонином, при этом на кривой наблюдаются два перегиба, обусловленные сменой механизма сорбционного процесса [5]. Время эксперимента составило 16 ч, при этом выхода на  $C/C_0=1$  не наблюдалось. В качестве количественной характеристики эффективности поглощения в таблице 2 представлены коэффициенты концентрирования, определяемые как коэффициенты распределения в статическом варианте сорбции [10].

Из таблицы 2 видно, что коэффициент распределения максимальный при пропускании раствора с концентрацией сапонина 0,15 мг/мл. Дальнейшее увеличение его содержания в растворе нерационально при использовании вышеуказанных технологических параметров.

Скорость потока, при которой высокая эффективность сорбции в динамическом режиме сочетается с достаточной производительностью сорбента, является одним из важных технологических параметров. В работах [5, 12] установлено, что при сорбции сапонина на хитозане имеет место внутридиффузионный механизм кинетики сорбции, предполагающий значительное время контакта гликозида с сорбентом для исключения влияния кинетического фактора. Интервал скоростей потока при этом выбирали согласно литературным данным для крупных органических соединений [14, 15].

На рисунке 5 представлены выходные кривые сорбции раствора сапонина с концентрацией, выбранной из предыдущего опыта – 0,15 мг/мл на хитозане при скоростях пропускания раствора 0,25–1 мл/мин.

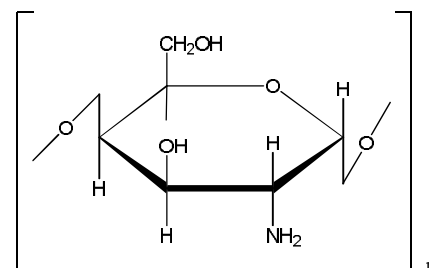


Рис. 3. Структура элементарного звена хитозана

Таблица 2. Коэффициенты концентрирования сапонина в фазе хитозана

Концентрация внешнего раствора, мг/мл	$K_{\text{конц}}$
0,1	558
0,15	630
0,25	484

Из рисунка 5 видно, что скорость пропускания раствора в выбранном интервале не влияет на вид выходной кривой, что может косвенно свидетельствовать о наличии кинетического фактора, когда молекулы сапонина не успевают распределиться по объему зерна хитозана, поэтому поверхность твердой фазы заполняется быстрее объема. Также вероятной причиной отсутствия влияния скорости потока на эффективность сорбции является стерический фактор. Работы, ранее проводимые авторами [5], позволили предположить структуру адсорбционного слоя сапонина на поверхности хитозана. Для диапазона концентраций, соответствующих динамическому концентрированию, характерна (энергетически выгодна) плоская ориентация молекулы, при которой один углеводородный радикал (содержащий глюкуроновую кислоту) прочно удерживается хитозаном электростатическими силами, а второй, гидратированный, слабо взаимодействует с поверхностью, находясь в более подвижном, нелокализованном состоянии. Такое положение сорбата экранирует активные центры хитозана, затрудняя движение сапонина вглубь, к нижележащим слоям, поэтому скорость пропускания раствора не изменяет скорость сорбции и емкость хитозана по сапонину.

Обычно сорбция протекает во времени и поглощение вещества происходит по слою значительной длины. При работе с крупными органическими веществами полного насыщения сорбента обычно не происходит. Высокой эффективностью динамического концентрирования вещества является минимальный процент «мертвого слоя» сорбента. Потому одним из критериев динамического процесса являются параметры колонки: диаметр и высота слоя сорбента.

Проведено исследование влияния высоты слоя и диаметра колонки на количество сорбированного сапонина. На рисунке 6 представлены выходные кривые сорбции раствора сапонина на хитозане при скорости пропускания раствора 1 мл/мин с концентрацией 0,25 мг/мл на колонках диаметром 0,5 см и высотами 6 и 8,5 см (рис. 6а), на колонках высотой 3 см и диаметром 0,5 см и 3 см соответственно (рис. 6б).

Увеличение высоты сорбента в колонке не оказывает влияния на сорбционную емкость хитозана, что подтверждает концентрирование сапонина преимущественно в верхних слоях. Степень использования сорбента-хитозана остается крайне низкой (76% мертвого слоя хитозана). Увеличение диаметра колонки приводит к небольшому замедлению роста концентрационного параметра  $C/C_0$ , формированию динамической кривой вида «волны» за счет возрастания площади поверхности и соответственно количества сорбированного сапонина.

Из рисунка 6б видно, что выходные кривые сорбции сапонина хитозаном имеют резкое возрастание  $C/C_0$  на начальном участке, а к концу сорбции кривая сильно размыта, т.е. велик вклад внутридиффузионной стадии. Обострение фронта сорбции может быть связано также с механизмом взаимодействия сапонина с хитозаном, реализующимся за счет электростатических сил и образования водородных связей [5]. Размывание конечного участка сорбционного фронта, вероятно, обусловлено замедлением диффузии сапонина внутрь зерна хитозана в результате образования ассоциатов и уменьшения объема гранул сорбента при увеличении количества сорбата в хитозане. Поверхностное полислоное концентрирование сапонина в фазе сорбента открывает практически неограниченные возможности для роста фактора ассоциации и для увеличения удельной адсорбции, о чем свидетельствует приближение величины концентрационного параметра  $C/C_0$  к единице, но не достижение равенства концентрации вытекающего раствора исходной.

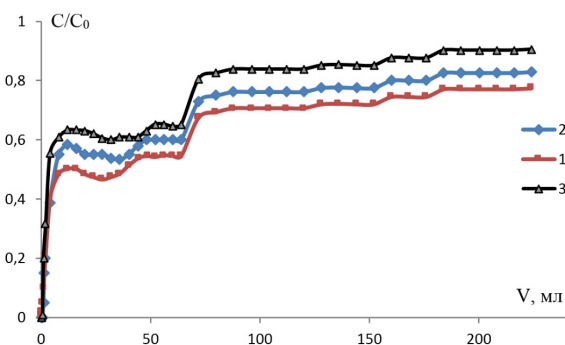


Рис. 4. Выходные кривые сорбции раствора триртерпенового сапонина хитозаном. Концентрация раствора сапонина: 1 – 0,1 мг/мл, 2 – 0,15 мг/мл, 3 – 0,25 мг/мл (скорость пропускания – 0,25 мл/мин)

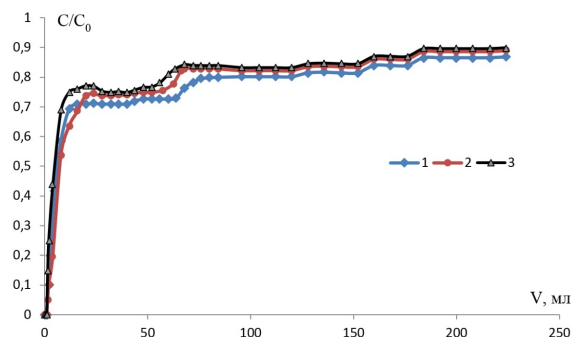


Рис. 5. Выходные кривые сорбции 0,15 мг/мл раствора сапонина на хитозане при скоростях пропускания раствора: 1 – 0,25 мл/мин, 2 – 0,40 мл/мин, 3 – 1 мл/мин

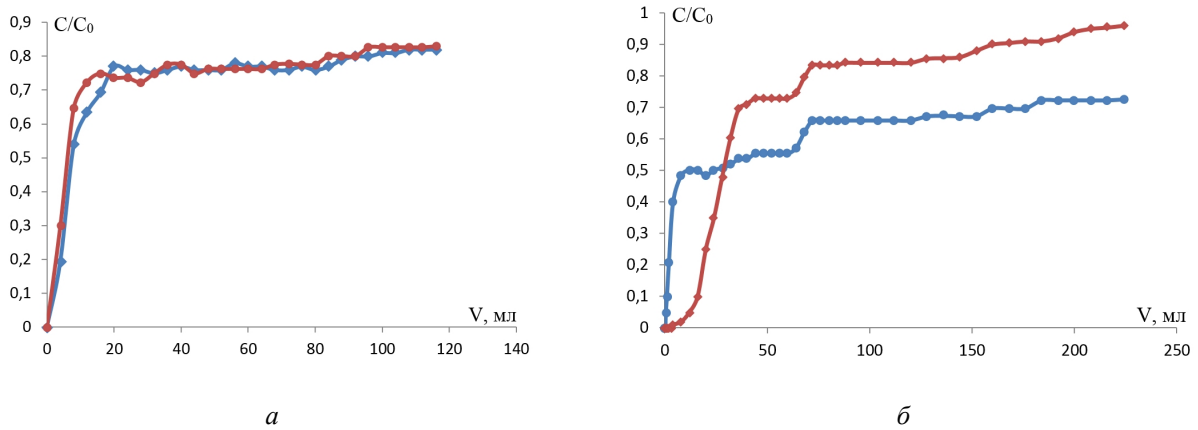


Рис. 6. Выходные кривые сорбции раствора сапони́на на хитозане при скорости пропускания раствора 0,25 мл/мин на колонках с диаметром: а) 0,5 см, б) 0,5 и 3 см, высотами: а) 6 и 8 см, б) 3 см соответственно

Интерпретация экспериментальных данных по кинетике сорбции больших органических ионов затруднена из-за необходимости учета набухания и большого числа других факторов, влияющих на ход процесса. Поэтому модели, используемые для обработки результатов по кинетике сорбции, являются несколько упрощенными, а кинетические характеристики, рассчитанные на основе таких моделей, представляют собой эффективные эмпирические параметры, которые можно использовать лишь для приблизительного сравнения скоростей сорбции в различных системах.

Эффективные коэффициенты диффузии ( $D_{эфф.}$ ) рассчитывали, используя асимптотическое уравнение выходной кривой, охватывающее все области кинетики, которое описано авторами в [15]:

$$V_{эксп} = \frac{KE}{(1+\Theta)C_0} - \frac{ur^2}{12D}(-\varphi)(\Theta, \eta, F) \quad (1)$$

где  $V_{эксп}$  – объем раствора, очищенного до заданного проскока,  $см^3$ ;  $K$  – константа равновесия;  $E$  – полная обменная емкость колонки, ммоль;  $u$  – скорость потока,  $см^3/с$ ;  $D_{эфф.}$  – коэффициент диффузии вещества в зерне ионита,  $см^2/с$ ;  $F = C/C_0$  – концентрационное отношение ( $C$  и  $C_0$  – текущая и исходная концентрации сорбтива, ммоль/ $дм^3$ );  $n_0$  – доля поглощаемого вещества в многокомпонентной системе;  $\eta = 4K/Bi[1 + (K-1)n_0]$ , где  $\eta$  – критерий подобия по совокупности определяющих параметров процесса;  $\varphi$  – функция, определяемая системой уравнений:

$$\varphi(\Theta, \eta, F) = \ln \frac{f(1-f)}{1+\Theta(1-f)} - \frac{1+\eta}{\Theta} \ln \frac{f^{1+\Theta}}{1-f} + 1 - \eta + \frac{1+\Theta}{\Theta} \ln(1+\Theta), \quad (2)$$

$$F = f - \frac{\Theta}{1+\eta} \frac{f(1-f)}{1+\Theta(1-f)}, \quad 0 < f < 1, \quad (3)$$

$f$  – степень отработанности поверхности зерен ионита для сечения колонки  $x$ , где  $x$  – расстояние от входа в слой колонки;  $Bi_0$  – критерий, показывающий соотношение вкладов внутренней и внешней диффузии в кинетику сорбции;  $\Theta = (K-1)n_0$  – критерий подобия, характеризующий крутизну приведенной изотермы сорбции;  $r_0$  – радиус зерна сорбента, см.

Если изучаемая система однокомпонентная, то мольная доля иона в растворе  $n_0 = 1$ . Тогда  $\Theta = K-1$ ,  $\eta = 4/Bi_0$ , и уравнение (4) принимает вид:

$$V_{эксп} = \frac{E}{C_0} - \frac{ur_0^2}{12D_{эфф.}}(-\varphi)(\Theta, \eta, F), \quad (4)$$

т.е. является уравнением прямой в координатах  $V_{эксп} - (-\varphi)$ . Величина  $E/C_0 = V_0$  – отрезок, отсекаемый на оси ординат данной прямой, а тангенс угла наклона прямой содержит эффективный коэффициент диффузии, который рассчитывается при знании скорости пропускания и радиуса зерна сорбента.

В уравнения (1)–(4) через параметр  $\eta$  входит диффузионный критерий  $Bi_0$ . Его определяли путем графических построений выходной кривой в координатах  $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$ . Для этого находили его значение, при котором выполняется условие линейной зависимости  $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$ . В данном случае это осуществляется перебором вариантов, когда критерий  $Bi_0$  задается произвольно, в соответствии с внешними параметрами процесса и формой выходных кривых.

Для расчета коэффициента диффузии была выбрана выходная кривая сорбции 0,1 мг/мл раствора сапонины на слое сорбента массой  $m = 0,65$  г при скорости пропускания раствора  $U = 0,25$  мл/мин.

Максимальный коэффициент корреляции линейной зависимости  $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$  соответствует  $Bi = 100$  (рис. 7), что подтверждает внутридиффузионный механизм кинетики.

Тангенс угла наклона этой прямой к оси абсцисс  $\text{tg } a = 224,8$ . Коэффициент диффузии рассчитывали по уравнению

$$D_{\text{эфф}} = \frac{ur_0^2}{12\text{tg}a}, \quad (5)$$

подставив величины среднего радиуса частиц ионита  $r_0 = 0,015$  см, скорость потока  $u = 0,004$  см<sup>3</sup>/с и значение  $\text{tg}a = 224,8$ . Найденный коэффициент диффузии  $D_{\text{эфф}} = 3,34 \cdot 10^{-12}$  см<sup>2</sup>/с.

Эффективность концентрирования таких крупных органических молекул, как сапонины, может быть значительно увеличена при проведении процесса в статических условиях при постоянном перемешивании, что обеспечивает гораздо большую доступность активных центров хитозана для сорбции сапонины.

На рисунке 8 представлена изотерма сорбции сапонины из растворов с концентрациями диапазона, соответствующего линейному ходу кривой.

Уменьшение сорбционного параметра (перегибы) в области равновесной концентрации раствора сапонины 0,25 мг/мл соответствует структурной перегруппировке молекул сапонины в растворе, т.е. ККМ в растворе – 0,6–0,8 мг/мл. Ассоциация в фазе хитозана и в растворе – процессы, конкурирующие с сорбцией гликозида [12], чем, вероятно, объясняется уменьшение сорбционного параметра (коэффициента распределения) при пропускании через колонку раствора с концентрацией гликозида 0,25 мг/мл. В таблице 3 представлены значения коэффициентов распределения сапонины при сорбции хитозаном в статических условиях.

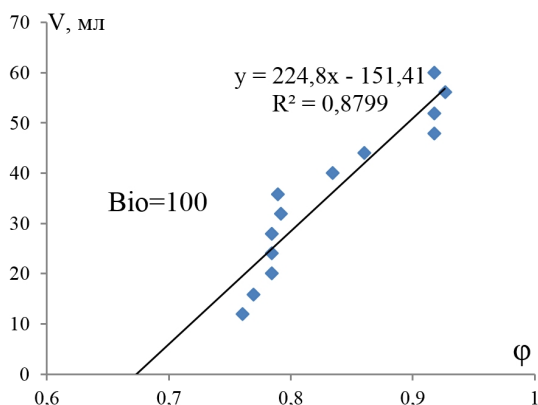


Рис. 7. Зависимости  $V_{\text{эксп}} - (-\varphi)$  при разных значениях критерия  $Bi_0$

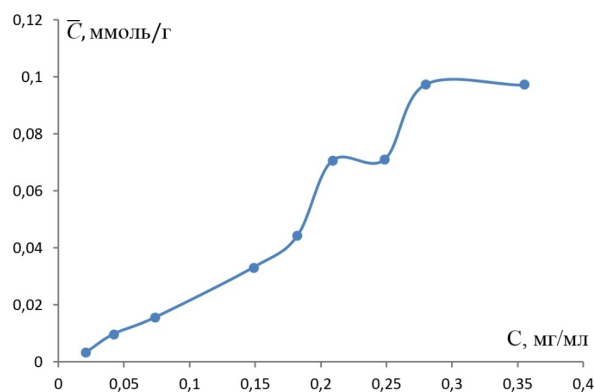


Рис. 8. Изотерма сорбции сапонины хитозаном в диапазоне концентраций исходного раствора 0,05–0,5 мг/мл

Таблица 3. Коэффициенты распределения сапонины в фазе хитозана

Концентрация внешнего раствора, мг/мл	$K_{\text{распр}}$
0,1	180
0,15	280
0,25	240

Рассчитанные величины коэффициентов распределения (табл. 3) свидетельствуют о концентрировании сапонины в фазе хитозана, значения полученных величин  $\bar{K}$  в среднем в 2 раза ниже  $\bar{K}$ , рассчитанных из данных динамического концентрирования сапонины. Падение  $\bar{K}$  при равновесной концентрации 0,25 мг/мл связано с возникновением

конкурирующего с сорбцией процесса мицеллообразования и стерическими затруднениями, возникающими при сорбции образующихся мицелл.

На практике для расчета коэффициента диффузии из экспериментальных данных, полученных в статических условиях, используют простое аппроксимационное выражение [15], которое с высокой точностью соответствует данным уравнения (6):

$$Vt_i = -2F_i \lg(1 - F_i), \quad V = \pi^2 \bar{D} / r^2, \quad (6)$$

где  $t$  – время,  $r$  – радиус частицы. Уравнения (6) наиболее часто используются для расчета коэффициента диффузии для каждого значения  $F$  с высокой точностью при  $F = 0,05-0,95$ , ошибка усреднения по всей кривой при этом не превышает 10–18%:

$$\bar{D} = \frac{-2 r F \lg(1-F)}{\pi^2 t^2}. \quad (7)$$

Рассчитанное по уравнению (7) усредненное по всей кривой значение коэффициента диффузии составило  $1,8 \cdot 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ .

Увеличение коэффициента диффузии сапони́на при сорбции в статических условиях предполагает более глубокое проникновение сапони́на вглубь зерна хитозана, более рациональное использование сорбента по всей площади поверхности за счет преодоления диффузионных затруднений, возникающих в динамических условиях. В свою очередь, относительно низкие коэффициенты распределения и коэффициент диффузии в статических условиях свидетельствуют о меньшем количестве сорбированного хитозаном сапони́на. Общий вид изотермы, представленной в [12], а именно отсутствие плато в области больших концентраций, подтверждает неограниченный рост удельной адсорбции за счет сложного ассоциативного полимолекулярного механизма поглощения сапони́на хитозаном, объясняющий затруднение выхода кривой сорбции на плато при  $C/C_0 = 1$  в динамических условиях. За счет влияния стерического и кинетического факторов образование сорбционных слоев указанной выше структуры происходит в области меньших по сравнению со статическим режимом концентраций сапони́на. Таким образом, сорбционное поглощение гликозида природным сорбентом – хитозаном имеет принципиальные отличия в зависимости от условий проведения эксперимента и позволяет предположить регулятивный характер элюирования сапони́на с фазы хитозана в зависимости от поставленных целей.

### **Выводы**

1. При определении оптимальных параметров динамического концентрирования сапони́на на хитозане установлено отсутствие влияния концентрации внешнего раствора и скорости его пропускания на эффективность сорбции (скорость сорбции и величину сорбционного параметра).
2. Сложное пространственное строение и поверхностная активность молекулы гликозида являются причиной наличия кинетического и стерического факторов, снижающих эффективность концентрирования в динамических условиях.
3. Установлен внутридиффузионный характер лимитирования процесса сорбции. Рассчитанные величины эффективных коэффициентов диффузии позволили предположить более рациональное использование сорбента при проведении сорбции в статических условиях при постоянном перемешивании.
4. Выявлено уменьшение коэффициентов распределения при сорбции из раствора сапони́на, соответствующего ККМ, что сопряжено с конкурирующими процессами ассоциации в растворе и сорбенте.

### **Список литературы**

1. Кузнецов В.А., Сливкин А.И., Лапенко В.Л., Болгов А.А. Хитозан и дезоксирахмал в качестве полимерных матриц для иммобилизации биологически активных компонентов // Вестник МИТХТ. 2009. Т. 4. № 3. С. 97–102.
2. Перминов П.А., Донецкая А.И., Кильдеева Н.Р. Получение волокнистых форм иммобилизованной органофосфат гидролазы с использованием хитозана и его производных // Известия высших учебных заведений. Сер. Технология текстильной промышленности. 2011. № 7. С. 95–99.
3. Roner M., Sprayberry J., Spinks M., Dhanji S. Antiviral activity obtained from aqueous extracts of the Chilean soap-bark tree (*Quillaja saponaria* Molina) // Journal of General Virology. 2007. N 88. Pp. 275–285.

4. Silveiraa F., Cibulskib S.P., Varela A.P. Quillaja brasiliensis saponins are less toxic than Quil A and have similar properties when used as an adjuvant for a viral antigen preparation // *Vaccine*. 2011. N 29. Pp. 9177–9182.
5. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Шкугина И.В., Селеменев В.Ф. Сорбционные взаимодействия в системе «сапонин Quillaja Saponaria Molina – хитозан» // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15, вып. 1. С. 74–84.
6. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Нечаева Л.С. Компьютерное моделирование взаимодействия тритерпеновых гликозидов с природным полимером – хитозаном // *Журнал общей химии*. 2016. Т. 86, вып. 11. С. 1885–1892.
7. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Пояркова Т.Н., Селеменев В.Ф. Определение некоторых поверхностно-активных характеристик растворов тритерпеновых сапонинов – производных олеаноловой кислоты // *Химико-фармацевтический журнал*. 2010. Т. 44. № 3. С. 48–51.
8. Mitra S. Dunga S.R. Micellar Properties of Quillaja Saponin. 1. Effects of Temperature, Salt, and pH on Solution Properties // *Journal Agricultural and Food Chemistry*. 1997. N 45. Pp. 1587–1595.
9. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф., Столповская А.А. УФ-спектрофотометрическое определение тритерпеновых сапонинов Quillaja Saponaria Molina // *Вестник Воронеж. гос. ун-та. Серия: Химия. Биология. Фармация*. 2015. № 1. С. 16–21.
10. Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Цизин Г.И., Золотов Ю.А. Динамическое концентрирование органических веществ на неполярных сорбентах // *Журнал аналитической химии*. 2003. Т. 58. № 5. С. 454–479.
11. Филиппов О.А., Тихомирова Т.И., Смоленков А.Д. Выбор условий динамического сорбционного концентрирования производного гептила-N,N-диметилгидразона 4-нитробензальдегида, на гидрофобизированном кремнеземе // *Журнал аналитической химии*. 2001. Т. 51, № 12. С. 1238–1244.
12. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. Кинетическое и равновесные характеристики сорбции сапонина Quillaja Saponaria Molina на хитозане // *Журнал физической химии*. 2016. Т. 90, № 12. С. 1–6.
13. Котова Д.Л., Рожнова О.И., Бейлина Д.С., Юденко В.И. Динамика сорбции цистеина в присутствии ароматической аминокислоты // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1, вып. 6. С. 1047–1052.
14. Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. Динамика необменной сорбции триптофана низкоосновным анионообменником АН-251 // *Физико-химические процессы в конденсированном состоянии и на межфазных границах ФАГРАН-2006: материалы III Всероссийской конференции*. Воронеж, 2006. Т. 2. С. 918–920.
15. Селеменев В.Ф., Славинская Г.В., Хохлов В.Ю., Чикин Г.А. Практикум по ионному обмену. Воронеж, 1999. 173 с.

*Поступило в редакцию 24 декабря 2016 г.*

*После переработки 19 января 2017 г.*



Mironenko N.V.\*, Smuseva S.O., Brezhnev T.A., Selemenev V.F. PECULIARITIES OF SORPTION CONCENTRATION OF SAPONIN *QUALLAJA SAPONARIA MOLINA* ON NATURAL POLYMER-CHITOSANE IN DYNAMIC AND STATIC CONDITIONS

Voronezh State University, Universitetskaya pl., 1, Voronezh, 394006 (Russia), e-mail: natashamir@yandex.ru

The effect of changing the technological parameters of the sorption of *Quillaja Saponaria Molina* saponin by a natural sorbent - chitosan under dynamic and static conditions on the sorption rate and the amount of absorbed substance - is studied. The absence of influence of the concentration of the solution of saponin on the rate of sorption absorption indicates the presence of steric and kinetic factors that reduce the effectiveness of concentration of saponin during sorption under dynamic conditions. The planar orientation of the saponin molecules shields the active centers of chitosan, making it difficult to move the sorbate deeper into the underlying layers, so the rate of passage of the solution does not change the rate of sorption and the capacity of chitosan by the saponin.

The values of the effective diffusion coefficients, the Bio criterion, and the distribution coefficients, which allowed us to determine the intradiffusion limitation of the sorption process and the effect of the association of the saponin molecules in solution and sorbent on the sorption parameter value, are calculated. The principal differences in the absorption of saponin by chitosan in static and dynamic conditions are revealed. The efficiency of the concentration is increased by sorption under equilibrium conditions, ensuring, with constant mixing, greater availability of the active centers of chitosan.

**Keywords:** saponin, chitosan, dynamics, output curve, diffusion coefficient.

### References

1. Kuznetsov V.A., Slivkin A.I., Lapenko V.L., Bolgov A.A. *Vestnik MITKhT*, 2009, vol. 4, no. 3, pp. 97–102. (in Russ.).
2. Perminov P.A., Donetskaia A.I., Kil'deeva N.R. *Izvestiia vysshikh uchenykh zavedenii. Ser. «Tekhnologiya tekstil'noi promyshlennosti»*, 2011, no. 7, pp. 95–99. (in Russ.).
3. Roner M., Sprayberry J., Spinks M., Dhanji S. *Journal of General Virology*, 2007, no. 88, pp. 275–285.
4. Silveira F., Cibulskib S.P., Varela A.P. *Vaccine*, 2011, no. 29, pp. 9177–9182.
5. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Shkutina I.V., Selemenev V.F. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, vol. 15, no. 1, pp. 74–84. (in Russ.).
6. Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Nechaeva L.S. *Zhurnal obshchei khimii*, 2016, vol. 86, no. 11, pp. 1885–1892. (in Russ.).
7. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Poiarkova T.N., Selemenev V.F. *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 2010, vol. 44, no. 3, pp. 48–51. (in Russ.).
8. Mitra S. Dunga S.R. *Journal Agricultural and Food Chemistry*, 1997, no. 45, pp. 1587–1595.
9. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F., Stolpovskaia A.A. *Vestnik Voronezh. gos. un-ta. Seriya: Khimiia. Biologiya. Farmatsiia*, 2015, no. 1, pp. 16–21. (in Russ.).
10. Filippov O.A., Tikhomirova T.I., Tsizin G.I., Zolotov Iu.A. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2003, vol. 58, no. 5, pp. 454–479. (in Russ.).
11. Filippov O.A., Tikhomirova T.I., Smolenkov A.D. *Zhurnal analiticheskoi khimii*, 2001, vol. 51, no. 12, pp. 1238–1244. (in Russ.).
12. Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenev V.F. *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2016, vol. 90, no. 12, pp. 1–6. (in Russ.).
13. Kotova D. L., Rozhnova O.I., Beilina D.S., Iudenko V.I. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2001, vol. 1, no. 6, pp. 1047–1052. (in Russ.).
14. Khokhlova O.N., Khokhlov V.Iu. *Fiziko-khimicheskie protsessy v kondensirovannom sostoianii i na mezhfaznykh granitsakh FAGRAN-2006: materialy III Vserossiiskoi konferentsii*. [Physicochemical processes in the condensed state and on the interphase boundaries FAGRAN-2006: Materials of the III All-Russian Conference]. Voronezh, 2006, vol. 2. pp. 918–920. (in Russ.).
15. Selemenev V.F., Slavinskaia G.V., Khokhlov V.Iu., Chikin G.A. *Praktikum po ionnomu obmenu*. [Workshop on ion exchange]. Voronezh, 1999, 173 p. (in Russ.).

Received December 24, 2016

Revised January 19, 2017

---

\* Corresponding author.

