

УДК 544.723:634.74

**Л. М. Солдаткина¹, Т. В. Тютюнник¹, В. В. Менчук¹, А. П. Поликарпов²,
В. А. Новотная¹**¹Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,
кафедра физической и коллоидной химии,
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua²Институт физико-органической химии НАН Беларуси,
лаборатория синтеза и исследования свойств ионообменных волокон,
ул. Сурганова, 13, Минск, 220072, Беларусь

ЗАКОНОМЕРНОСТИ КИНЕТИКИ АДсорбЦИИ АНТОЦИАНОВ ИЗ ЭКСТРАКТОВ ЯГОД АРОНИИ И БУЗИНЫ КАТИОНИТОМ ФИБАН К-1

В данном исследовании установлены кинетические закономерности адсорбции антоцианов из экстрактов ягод аронии и бузины на волокнистом катионите ФИБАН К-1 при изменении начальной концентрации антоцианов, температуры, pH и массы катионита. Установлено, что модели псевдотортого порядка и Еловича лучше всего описывают экспериментальные кинетические кривые адсорбции антоцианов ягод аронии и бузины, подтверждая, что процесс адсорбции лимитируется ионным обменом и химическим взаимодействием катионов флавилия с SO₃-функциональными группами катионита. Анализ кинетических кривых с помощью модели внутренней диффузии показал, что процесс адсорбции антоцианов на катионите ФИБАН К-1 протекает в режиме смешанной диффузии.

Ключевые слова: адсорбция, кинетика, ФИБАН К-1, антоцианы.

В последние годы интерес исследователей к антоцианам возрос, поскольку они являются альтернативой канцерогенным синтетическим красителям в пищевой промышленности [1], а также относятся к веществам с сильными антиоксидантными свойствами и эффективны для профилактики и лечения многих заболеваний [2].

Перспективными и дешевыми источниками получения антоцианов из растительного сырья являются ягоды аронии и бузины, содержащие в 1 кг ягод до 10 г антоцианов [3, 4], и широко распространенные во многих европейских странах (Украине, Беларуси, России, Польше, Словакии и др.).

В настоящее время к одному из наиболее эффективных методов выделения антоцианов из экстрактов растений относится адсорбция [5-12], а в качестве адсорбентов применяют различные по природе материалы (полимерные и обращенно-фазовые адсорбенты, ионообменные смолы и глины), однако они, как правило, имеют существенные недостатки. Например, длительность процесса при использовании полимерных адсорбентов; высокая стоимость обращенно-фазовых адсорбентов; невысокая степень выделения антоцианов ионообменными смолами; диспергирование глины в растворах антоцианов, мешающее разделению твердой и жидкой фаз. В связи с этим, продолжается поиск новых эффективных адсорбентов для выделения антоцианов и широкого их внедрения в промышленных масштабах.

В работе [13] показано, что для адсорбционного выделения антоцианов из водных экстрактов ягод можно использовать волокнистый катионит ФИБАН К-1. К сожалению, в настоящее время в литературе отсутствуют сведения о кинетических закономерностях адсорбции антоцианов на катионите ФИБАН К-1.

Цель данной работы: проанализировать экспериментальные кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии и бузины из водных экстрактов на волокнистом катионите ФИБАН К-1, полученные при разных условиях процесса (при изменении начальной концентрации антоцианов, температуры, рН и массы катионита) с помощью кинетических моделей: псевдопервого и псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Приготовление экстрактов ягод

Ягоды аронии (*Arónia melanocárpа*) и бузины (*Sambúcus nígra*) собраны в период плодоношения и заморожены при $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Перед исследованиями ягоды размораживали при комнатной температуре и механически измельчали. Экстракты готовили методом мацерации измельченных ягод в 0,1 М водном растворе HCl (соотношение 1:2= $m:V$), затем экстракты фильтровали с помощью бумажного фильтра для отделения растительного сырья и хранили при $4\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Для экстрактов ягод аронии и бузины определены: концентрация антоцианов ($C_{\text{ант}}$) и экстрактивных веществ ($C_{\text{экстр}}$), рН, плотность (ρ), вязкость (η) и показатель Брикса ($^{\circ}B_x$). Полученные результаты представлены в табл. 1. Концентрацию антоцианов определяли рН-дифференциальным спектрофотометрическим методом по методике, изложенной в работе [14].

Таблица 1

Физико-химические характеристики экстрактов ягод

Параметр	Арония	Бузина
$C_{\text{ант}}$, мг/л	300	500
рН	1,05	1,55
$\rho \cdot 10^3$, кг/м ³	1,010	1,020
$\eta \cdot 10^3$, кг/(м·с)	1,075	1,269
$C_{\text{экстр}}$, %	9,95	10,86
$^{\circ}B_x$	52	56

Адсорбент

В качестве адсорбента использовали волокнистый сильнокислотный сульфокатионит ФИБАН К-1, разработанный и синтезированный на основе привитого сополимера полипропилена со стиролом и дивинилбензолом в Институте физико-органической химии НАН Беларуси. Физико-химические характеристики и оптимальные условия эксплуатации катионита ФИБАН К-1 приведены в работе [15].

Кинетические исследования

Кинетику адсорбции антоцианов изучали в статических условиях, встряхивая экстракты ягод с катионитом ФИБАН К-1 на водяной бане Elpan type 357 (Польша) с частотой колебаний 150 кол/мин в течение 3 ч при разных условиях: а) при изменении исходной концентрации антоцианов от 100 до 250 мг/л, масса адсорбента 7,5 г/л, рН = 2,0, температура 20 °С ; б) при изменении температуры от 20 до 50 °С исходная концентрация антоцианов 200 мг/л, рН = 2,0, масса адсорбента 7,5 г/л; в) при изменении рН от 2,0 до 3,5 исходная концентрация антоцианов 200 мг/л, температура 20 °С, масса адсорбента 7,5 г/л; г) при изменении массы катионита от 4,5 до 9,0 г/л исходная концентрация антоцианов 200 мг/л, рН = 2,0, температура 20 °С.

Величину адсорбции (A) антоцианов рассчитывали по уравнению

$$A = \frac{C_o - C_t}{m} \cdot V, \tag{1}$$

где C_o – исходная концентрация антоцианов в экстракте; C_t – концентрация антоцианов в экстракте в момент времени t ; m – масса адсорбента; V – объем экстракта антоцианов.

Кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 анализировали с помощью четырех кинетических моделей [16]: псевдопервого и псевдвторого порядка, Еловича и внутренней диффузии, линейные уравнения которых представлены в табл. 2.

Таблица 2

Линейные уравнения кинетических моделей

Кинетическая модель	Линейное уравнение
Модель псевдопервого порядка	$\ln(A_p - A) = \ln A_p - k_1 t$
Модель псевдвторого порядка	$\frac{t}{A} = \frac{1}{k_2 A_p^2} + \frac{1}{A_p} t$
Модель Еловича	$A = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t$
Модель внутренней диффузии	$A = k_{\text{внутр}} \cdot t^{1/2} + I$

В приведенных в табл. 2 уравнениях: A – адсорбция в момент времени t ; A_p – равновесная адсорбция; k_1 и k_2 – константы скорости адсорбции для модели псевдопервого и псевдвторого порядка, соответственно; α – начальная скорость адсорбции; β – константа десорбции; $k_{\text{внутр}}$ – константа внутренней диффузии; I – константа, учитывающая толщину поверхностной пленки.

Для подтверждения возможности применения кинетических моделей для экспериментальных кинетических кривых сравнивали коэффициенты линейной корреляции (R^2), а также стандартные ошибки (SE), которые рассчитывали по уравнению

$$SE = \sqrt{\frac{1}{N-2} \sum_{i=1}^N (A_{\text{мод}} - A_{\text{эксп}})^2} \tag{2}$$

где $A_{\text{эксп}}$ – экспериментальные значения адсорбции; $A_{\text{мод}}$ – значения адсорбции, рассчитанные с помощью кинетической модели; N – число опытов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оценке эффективности и целесообразности применения адсорбентов важными являются кинетические исследования, которые позволяют предсказать экспериментальные данные с помощью соответствующих моделей и сознательно управлять адсорбционным процессом. Анализ экспериментальных кинетических кривых с помощью моделей псевдопервого, псевдовторого порядка и модели Еловича позволяет выявить вклад химической стадии в адсорбционный процесс, а анализ с помощью диффузионной модели – охарактеризовать механизм процесса адсорбции [16].

Экспериментальные кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 изображены на рис. 1 и 2, а в табл. 3-6 представлены экспериментальные значения равновесной адсорбции антоцианов на катионите ФИБАН К-1, равновесного времени и кинетические параметры адсорбции, рассчитанные при помощи кинетических моделей при изменении начальной концентрации антоцианов, температуры, рН и массы катионита.

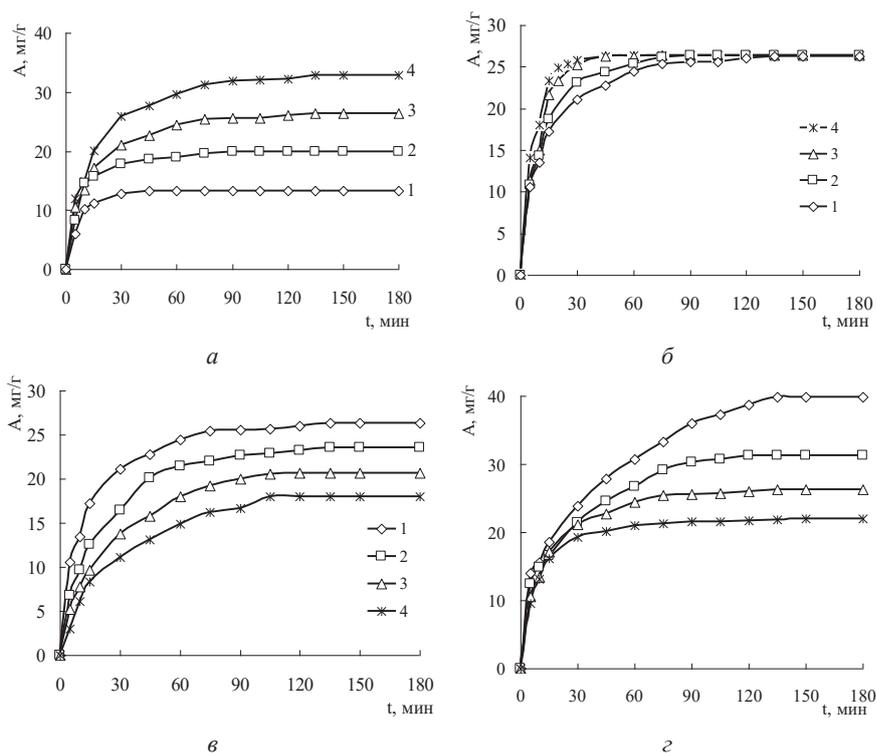


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии на катионите ФИБАН К-1 при разных значениях: исходной концентрации антоцианов (а); температуры (б); рН (в); массы катионита (г).

$C_{ант}$, мг/л: 100 (1а), 150 (2а), 200 (3а), 250 (4а); t , °С: 20 (1б), 30 (2б), 40 (3б), 50 (4б); рН: 2,0 (1в), 2,5 (2в), 3,0 (3в), 3,5 (4в); m , г: 4,5 (1г), 6,0 (2г), 7,5 (3г) 9,0 (4г)

Проведенные исследования показали, что величина равновесной адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 и равновесное время существенно зависят от условий проведения эксперимента (табл. 3-6). При увеличении исходной концентрации антоцианов от 100 до 250 мг/л равновесная адсорбция увеличивается для антоцианов аронии ~ в 2,5 раза и для антоцианов бузины ~ в 2 раза, время достижения равновесия увеличивается для антоцианов аронии и бузины с 45 и 60 мин, соответственно, до 135 мин для антоцианов обоих видов ягод (табл. 3).

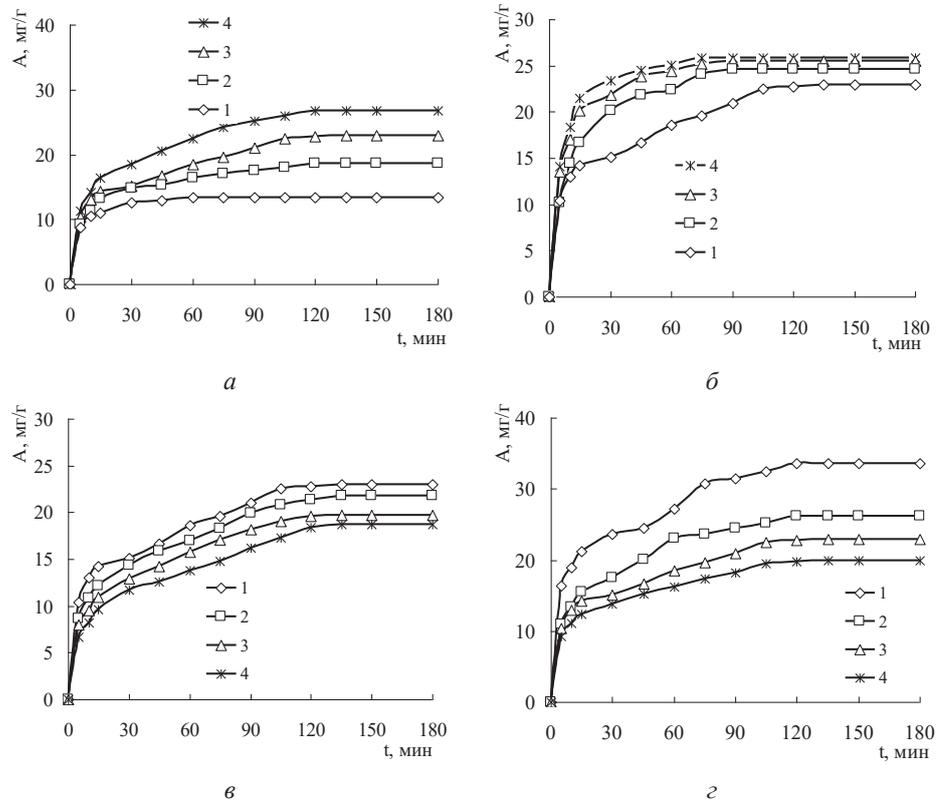


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции антоцианов бузины на катионите ФИБАН К-1 при разных значениях: исходной концентрации антоцианов (а); температуры (б); pH (в); массы катионита (г).

$C_{\text{ант}}$, мг/л: 100 (1а), 150 (2а), 200 (3а), 250 (4а); t , °C: 20 (1б), 30 (2б), 40 (3б), 50 (4б); pH: 2,0 (1в), 2,5 (2в), 3,0 (3в), 3,5 (4в); m , г: 4,5 (1г), 6,0 (2г), 7,5 (3г), 9,0 (4г)

Установлено (рис. 1в, 1г, 2в, 2г; табл. 4), что равновесное время адсорбции обоих видов ягод с увеличением температуры от 20 до 50°C уменьшается от 135 до 75 мин, поскольку нагревание способствует ускорению установления равновесия в системе.

Таблица 3

Кинетические параметры антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 при разных исходных концентрациях антоцианов

Модель	Параметр	Арония				Бузина			
		С, мг/л				С, мг/л			
		100	150	200	250	100	150	200	250
Экспериментальные данные	A_p , мг/г	13,33	20,00	26,32	32,83	13,33	18,63	22,97	26,72
	t_p , мин	45	90	135	135	60	135	135	135
Псевдопервый порядок	A_p , мг/г	10,78	9,51	15,86	21,22	5,51	12,41	18,76	18,13
	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	10,61	4,12	3,35	3,20	6,11	3,42	3,13	2,69
	R ²	0,983	0,954	0,981	0,981	0,975	0,855	0,882	0,959
	SE	3,29	12,01	11,39	12,59	9,56	7,25	5,58	9,11
Псевдоговорой порядок	A_p , мг/г	13,64	20,75	27,93	35,21	13,62	19,57	24,88	28,74
	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	25,10	9,58	3,93	2,57	29,14	5,84	2,81	2,65
	R ²	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,998	0,992	0,996
	SE	0,85	0,68	0,48	0,72	0,25	0,86	1,87	1,49
Елович	α , мг/(г·хмин)	7,42	16,63	11,40	9,61	72,53	19,63	10,03	10,05
	β , г/мг	0,36	0,30	0,22	0,16	0,59	0,37	0,26	0,22
	R ²	0,885	0,892	0,958	0,961	0,970	0,986	0,962	0,988
	SE	1,09	1,33	1,13	1,48	0,33	0,37	0,88	0,60
Внутренняя диффузия	$k_{инт.}^2$, мг/(г·хмин ^{1/2})	1,47	1,28	1,59	2,16	0,78	0,92	1,31	1,59
	I, мг/г	4,38	9,14	10,09	10,67	7,73	8,77	8,32	9,35
	R ²	0,808	0,777	0,879	0,888	0,917	0,937	0,983	0,974
	SE	1,49	1,98	2,02	2,62	0,56	0,81	0,58	0,88

Таблица 4

**Кинетические параметры антоцианов аронии и бузины на катионите
ФИБАН К-1 при разных температурах**

Модель	Параметр	Арония						Бузина					
		t, °C						t, °C					
		20	30	40	50	75	90	20	30	40	50	75	90
Экспериментальные данные	A_p , мг/г	26,32	26,39	26,39	26,39	26,39	26,39	22,97	24,68	25,53	25,81		
	t_p , мин	135	90	75	75	75	75	135	90	75	75		
Псевдопервый порядок	A_p , мг/г	15,86	21,13	26,16	19,11	19,11	19,11	18,76	16,34	14,96	11,35		
	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	3,35	5,80	10,59	11,37	11,37	11,37	3,13	4,02	6,43	4,73		
	R ²	0,981	0,965	0,992	0,990	0,990	0,990	0,882	0,952	0,979	0,966		
	SE	11,39	6,17	1,03	8,61	8,61	8,61	5,58	9,73	12,11	16,98		
Псевдвторой порядок	A_p , мг/г	27,93	27,70	27,25	26,88	26,88	26,88	24,88	26,11	26,32	26,53		
	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	3,93	5,48	9,02	16,20	16,20	16,20	2,81	4,85	9,96	10,53		
	R ²	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,992	0,999	0,999	0,999		
	SE	0,48	0,90	1,77	1,65	1,65	1,65	1,87	0,44	0,74	0,87		
Елович	α , мг/(г·х мин)	11,40	16,22	13,68	21,59	21,59	21,59	10,03	14,32	28,28	43,70		
	β , г/мг	0,22	0,23	0,19	0,19	0,19	0,19	0,26	0,24	0,24	0,26		
	R ²	0,958	0,907	0,857	0,862	0,862	0,862	0,962	0,953	0,939	0,942		
	SE	1,13	1,66	2,53	1,81	1,81	1,81	0,88	1,07	1,12	1,08		
Внутренняя диффузия	$k_{интдр}^2$, мг/(г·х мин ^{1/2})	1,59	2,09	2,19	1,29	1,29	1,29	1,31	1,85	1,75	1,61		
	I, мг/г	10,09	8,81	10,34	15,14	15,14	15,14	8,32	8,35	12,20	13,15		
	R ²	0,879	0,885	0,749	0,726	0,726	0,726	0,983	0,932	0,848	0,851		
	SE	2,03	2,17	2,86	5,29	5,29	5,29	0,58	1,43	1,65	1,78		

Таблица 5

Кинетические параметры антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 при разных значениях pH экстрактов

Модель	Параметр	Арония					Бузина				
		pH					pH				
		2,0	2,5	3,0	3,5	3,5	2,0	2,5	3,0	3,5	3,5
Экспериментальные данные	A_p , мг/г	26,32	23,56	20,67	17,96	17,96	22,97	21,79	19,65	18,76	18,76
	t_p , мин	135	135	120	105	105	135	135	135	135	135
Псевдопервый порядок	A_p , мг/г	15,86	18,44	26,10	16,04	16,04	18,76	16,16	19,58	15,63	15,63
	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	3,35	3,36	4,59	2,81	2,81	3,13	2,44	3,55	2,38	2,38
	R ²	0,981	0,994	0,909	0,954	0,954	0,882	0,927	0,864	0,888	0,888
	SE	11,39	5,57	5,72	2,35	2,35	5,58	6,56	2,35	3,94	3,94
Псевдвторой порядок	A_p , мг/г	27,93	25,91	23,42	21,14	21,14	24,88	23,75	21,55	20,92	20,92
	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	3,93	2,65	2,27	1,87	1,87	2,81	2,52	2,90	2,24	2,24
	R ²	0,999	0,999	0,997	0,996	0,996	0,992	0,993	0,994	0,986	0,986
	SE	0,48	0,55	0,56	0,46	0,46	1,87	1,44	1,22	1,34	1,34
Елович	α_s , мг/(г×мин)	11,40	4,21	2,77	1,85	1,85	10,03	5,84	5,06	3,36	3,36
	β , г/мг	0,22	0,20	0,21	0,22	0,22	0,26	0,25	0,27	0,27	0,27
	R ²	0,958	0,968	0,976	0,985	0,985	0,962	0,983	0,978	0,969	0,969
	SE	1,13	1,09	0,88	0,65	0,65	0,88	0,61	0,64	0,78	0,78
Внутренняя диффузия	$k_{внутр}^2$, мг/(г×мин ^{1/2})	1,59	1,76	1,82	1,77	1,77	1,31	1,36	1,28	1,26	1,26
	I , мг/г	10,09	5,46	2,59	0,57	0,57	8,32	6,49	5,65	4,27	4,27
	R ²	0,879	0,905	0,961	0,972	0,972	0,983	0,992	0,989	0,994	0,994
	SE	2,03	1,95	1,19	0,92	0,92	0,58	0,40	0,44	0,33	0,33

Таблица 6
 Кинетические параметры антоцианов аронии и бузины на катионите
 ФИБАН К-1 при разных массах катионита

Модель	Параметр	Арония						Бузина					
		m, г/л						m, г/л					
		4,5	6,0	7,5	9,0	4,5	6,0	7,5	9,0				
Экспериментальные данные	A_p , мг/г	39,80	31,25	26,32	21,94	33,54	26,23	22,97	19,99				
	t_p , мин	120	120	135	150	120	120	135	135				
Псевдопервый порядок	A_p , мг/г	32,01	26,30	15,86	9,28	21,20	17,45	18,76	16,11				
	$k_1 \cdot 10^2$, мин ⁻¹	2,28	3,47	3,35	3,36	2,58	2,63	3,13	3,20				
	R ²	0,978	0,972	0,981	0,972	0,958	0,989	0,882	0,874				
	SE	9,27	6,16	11,39	13,45	14,15	9,96	5,58	5,02				
Псевдвторой порядок	A_p , мг/г	45,25	34,25	27,93	22,83	36,10	28,41	24,88	21,51				
	$k_2 \cdot 10^3$, г/(мг·мин)	0,97	2,07	3,93	7,16	2,19	2,62	2,81	3,51				
	R ²	0,989	0,997	0,999	0,999	0,994	0,997	0,992	0,994				
	SE	2,54	1,54	0,48	0,41	2,59	1,38	1,87	1,43				
Елович	α , мг/(г×мин)	5,82	7,86	11,40	20,89	18,15	8,48	10,03	9,39				
	β , г/мг	0,12	0,17	0,22	0,30	0,19	0,21	0,26	0,31				
	R ²	0,963	0,976	0,958	0,912	0,965	0,983	0,962	0,949				
	SE	1,96	1,10	1,13	1,22	1,20	0,73	0,88	0,56				
Внутренняя диффузия	$k_{внутр}^*$, мг/(г×мин ^{-1/2})	3,04	2,26	1,59	1,24	1,94	1,73	1,31	1,13				
	I, мг/г	6,56	8,23	10,09	10,02	12,68	8,16	8,32	7,47				
	R ²	0,992	0,979	0,879	0,815	0,985	0,979	0,983	0,989				
	SE	0,65	1,06	2,03	2,17	0,78	0,82	0,58	0,41				

На величину равновесной адсорбции антоцианов аронии увеличение температуры не влияет, в то время как величина равновесной адсорбции антоцианов бузины с ростом температуры увеличивается. Разное поведение антоцианов аронии и бузины при достижении равновесия с увеличением температуры, по-видимому, обусловлено разным качественным и количественным составом антоцианов исследуемых ягод [17], что может приводить к стерическим препятствиям при адсорбции антоцианов.

Во избежание деструкции антоцианов в водном растворе кинетические исследования адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 получены в диапазоне значений рН от 2,0 до 3,5 [12]. Максимальная величина равновесной адсорбции антоцианов ягод аронии и бузины наблюдается при рН=2,0 (табл. 5), когда в экстракте антоцианы находятся в основном в виде катионов флавилия, время равновесия при этом составляет 135 мин. Следовательно, адсорбция антоцианов ягод аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 может быть вызвана электростатическим притяжением между катионами флавилия и сульфогруппами катионита.

Из табл. 6 видно, что равновесная адсорбция антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 уменьшается при увеличении массы катионита, поскольку в этих условиях количество антоцианов, адсорбированных на единицу массы катионита, также уменьшается [18]. Наши исследования показали, что при увеличении массы катионита степень выделения антоцианов обоих видов ягод увеличивается. Например, при времени адсорбции 60 мин и увеличении массы катионита ФИБАН К-1 от 4,5 г/л до 9,0 г/л степень адсорбционного выделения антоцианов аронии увеличивается от 67 до 94 %, а для бузины от 60 до 73 %. Увеличение степени адсорбционного выделения антоцианов с увеличением массы катионита обусловлена большей площадью поверхности катионита и соответственно наличием большего количества активных центров.

Сравнение численных значений экспериментальных величин равновесной адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 с величинами, рассчитанными при помощи кинетических моделей псевдопервого и псевдovторого порядка показало, что экспериментальные кинетические кривые, полученные при разных условиях проведения процесса хорошо описываются моделью псевдovторого порядка: рассчитанные значения равновесной адсорбции, как правило, ближе к экспериментальным значениям, коэффициенты линейной корреляции выше, а стандартные ошибки меньше для модели псевдovторого порядка. Из табл. 3 и 4 видно, что константы скорости псевдovторого порядка уменьшаются с увеличением концентрации антоцианов и увеличиваются при увеличении температуры. Полученные результаты позволяют предположить, что общая скорость адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 лимитируется ионным обменом и химической реакцией [18].

Кинетическая модель псевдovторого порядка предполагает, что протекают две химические реакции: первая – быстрая, а вторая – медленная, и она может продолжаться в течение длительного периода времени [19, 20]. Эти реакции могут быть как последовательными, так и параллельными.

Согласно литературным данным, кинетической моделью псевдвторого порядка хорошо описывается также адсорбция антоцианов ягод дерезы на макропористой смоле АВ-8 [7], шелухи черного арахиса и чашечек гибискуса на макропористой смоле LS-610В [10, 12], черного риса на Амберлите ХАД7НР [11].

Кинетическую модель Еловича применяют для интерпретации хемосорбции на адсорбентах, поверхность которых является энергетически неоднородной [21, 22]. Модель Еловича также успешно описывает кинетику ионного обмена [23].

Как видно из табл. 3-5, экспериментальные кинетические кривые антоцианов на катионите ФИБАН К-1 хорошо описываются моделью Еловича: константы линейной корреляции принимают значения от 0,857 до 0,988, при этом стандартные ошибки значительно меньше, чем в модели псевдопервого порядка.

В модели Еловича константы a , характеризующие начальную скорость адсорбции антоцианов, при увеличении значений рН уменьшаются для обоих видов ягод (табл. 5). Это, по-видимому связано с тем, что происходит адсорбционное взаимодействие между антоцианами, находящимися в сильно кислом растворе в виде катионов флавилия, с сульфогруппами катионита, а при увеличении значения рН от 2,0 до 3,5 уменьшается содержание катионов флавилия за счет образования карбинольных оснований [12]. Следовательно, адсорбция антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 может быть вызвана электростатическим притяжением между катионами флавилия и сульфогруппами катионита.

Константы десорбции в модели Еловича b , связанные со степенью покрытия поверхности адсорбента, с увеличением концентрации антоцианов аронии и бузины уменьшаются (табл. 3), а с увеличением массы катионита – увеличиваются (табл. 6). Это обусловлено тем, что количество сульфогрупп катионита, доступных для адсорбции, с одной стороны, сокращается из-за увеличения концентрации антоцианов, но с другой стороны, увеличивается при увеличении массы катионита.

Из результатов, приведенных в табл. 3-6 видно, для модели внутренней диффузии прямые линии зависимостей $A=f(t^{1/2})$ не проходят через начало координат. Следовательно, процесс адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 достаточно сложен и свидетельствует в пользу смешаннодиффузионного механизма кинетики адсорбции, когда процесс не может однозначно лимитироваться только внешней или только внутренней диффузией [11]. Полученные результаты хорошо согласуются с результатами, изложенными в работе [12].

ВЫВОДЫ

Анализ экспериментальных кинетических кривых адсорбции антоцианов из экстрактов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1, полученных при разных значениях концентраций антоцианов, температур, рН и масс катионита, показал, что по адекватности описания кинетических кривых, кинетические модели можно расположить в следующий ряд: модель псевдвторого порядка > модель Еловича > модель внутренней диффузии > модель псевдопервого порядка.

Адсорбционное взаимодействие антоцианов, находящихся в кислом растворе в виде катионов флавилия, с сульфогруппами катионита ФИБАН К-1 происходит за счет ионного обмена. На скорость адсорбции антоцианов аронии и бузины на катионите ФИБАН К-1 оказывают влияние химическая реакция, а также внешняя и внутренняя диффузия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Delgado-Vargas F., Paredes-Lopez O.* Natural colorants for food and nutraceutical uses. – Boca Raton: CRC Press LLC, 2003. – 327 p.
2. *Тараховский Ю. С., Ким Ю. А., Абдралилов Б. С., Музафаров Е. Н.* Флавоноиды: биохимия, биофизика, медицина. – Пушкино: Synchronbook, 2013. – 310 с.
3. *Clifford M.N.* Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden // *J. Sci. Food and Agricul.* – 2000. – Vol. 80 – P. 1063-1072. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q)
4. *Гостищев Д. А., Дейнека, В. И., Сорокопудов В. Н., Волощенко Л. В., Ширина Л. С., Рыбицкий С. М.* Антоцианы плодов некоторых видов рода бузина // *Научн. ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация.* – 2011. – Т. 15, № 16 (111). – С.261-266.
5. *Чулков А.Н., Болдин А.Б., Дейнека В.И., Дейнека Л.А.* Сопоставление сорбционной эффективности сорбентов трех типов по отношению к антоцианам // *Сорбц. и хроматограф. процессы.* – 2012. – Т. 12., №. 6. – С. 922-928.
6. *Das A.B., Goud V.V., Das C.* Adsorption/desorption, diffusion, and thermodynamic properties of anthocyanin from purple rice bran extract on various adsorbents // *Food Process Eng.* – 2018. – N10. – P. 102-113. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12834>
7. *Wang H., Fu Y., Han J., Zhao Y., Liu D.* Adsorption Behavior of AB-8 Resin for anthocyanins from Lycium ruthenicum Murray // *Chem. Ind. Forest Products.* – 2016. – Vol. 36 , N 4. – P.79-86. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0253-2417.2016.04.011>
8. *Khamanur A.T.M.Z., Sakinah M., Zularisam A.W.* Adsorption and kinetic studies of dyeing Clitoria ternatea L. natural dye onto bamboo yarn // *Int. J. Eng. Technol. Sci.* – 2017. – Vol. 7 , N 1. – P.56-72. <http://dx.doi.org/10.15282/ijets.7.2017.1.11.1073>
9. *Soldatkina L., Novotna V.* Removal of anthocyanins from aqueous berry extracts by adsorption on bentonite: Factorial design analysis // *Adsorp. Sci. Technol.* – 2017. – Vol. 35, N 9-10. – P.866-877. <https://doi.org/10.1177/0263617417722252>
10. *Zhao Z., Wu M., Jiang Q., Zhang Y., Chang X., Zhan K.* Adsorption and desorption studies of anthocyanins from black peanut skins on macroporous resins/ *Int. J. Food Eng.* 2015. – Vol.11, N6. – P. 841–849. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2015-0085>
11. *Kang Y.J., Jung S.W., Lee S.J.* An Optimal Extraction Solvent and Purification Adsorbent to Produce Anthocyanins from Black Rice (Oryza sativa cv. Heugjinjubyeo) // *Food Sci. Biotechnol.* 2014. – Vol. 23, N1. – P. 97-106. <https://doi.org/10.1007/s10068-014-0013-8>
12. *Chang X.-L., Wang D., Chen B.-Y., Feng Y.-M., Wen Sh.-H., Zhan P.-Y* Adsorption and Desorption Properties of Macroporous Resins for Anthocyanins from the Calyx Extract of Roselle (Hibiscus sabdariffa L.). // *J. Agric. Food Chem.* – 2012. – Vol.60. – P.2368–2376. <https://dx.doi.org/10.1021/jf205311v> |
13. *Патент* України на корисну модель UA 129709. МПК С09В 61/00. Спосіб отримання антоціанового барвника. / Л. М. Солдаткіна, В.О. Новотна, А.П. Полікарпай. № u201804759, заявл. 02.05.18; опубл. 12.11.18, Бюл. № 21.
14. *Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E.* Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study // *J. AOAC Int.* – 2005. – Vol. 88, N 5. – P. 1269-1278.
15. *Солдатов В.С., Сергеев Г.И.* Волокнистые иониты – перспективные сорбенты для выделения ионов тяжелых металлов из водных растворов // *Ж. Всерос. хим. общества.* – 1990. – № 1. – С. 101-106.
16. *Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G.* Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review. // *Separ. Purif. Methods.* – 2000. –Vol. 29, N 2. – P. 189–232.
17. *Jacobek L., Seruga M., Medvidovic-Kosanovic M., Novak I.* Anthocyanin contain and antioxidant activity of various red fruit juices // *Deutsch Lebensmittel-Rundschau.* – 2007. – Vol. 103, N 3 – P. 58-64.
18. *Chiou M.-Sh., Li Hs.-Y.* Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads / *J. Hazard. Materials.* – 2002. – Vol. B93. – P. 233–248.
19. *Khambhaty Y., Mody K., Basha Sh., Jha B.* Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine *Aspergillus niger* // *Chem. Eng. J.* – 2009. – Vol. 145. – P. 489–495 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.002>
20. *Gholizadeh A., Kermani M., Gholami M., Farzadkia M.* Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: Comparative study // *J. Environ. Health Sci. Eng.* – 2013. – Vol. 11. – P. 1–10. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-11-29>

21. Wua F.-Ch., Tseng R.-L., Juang R.-Sh. Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems // Chem. Eng. J. – 2009. – Vol. 150. – P. 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
22. Shehata F.A., Attallah M.F., Borai E.H., Hilal M.A., Abo-Aly M.M. Sorption reaction mechanism of some hazardous radionuclides from mixed waste by impregnated crown ether onto polymeric resin // Appl. Radiation and Isotopes. – 2010. – Vol. 68 – P. 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.10.040>
23. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char // Sep. Purific. Technol. – 2000. Vol. 19. – P. 55–64. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00073-8)

Стаття надійшла до редакції 15.02.2019

**Л. М. Солдаткіна¹, Т. В. Тютюнник¹, В. В. Менчук¹, О. П. Полікарпов²,
В. О. Новотная¹**

¹Одеський національний університет імені І.І. Мечникова, кафедра фізичної та колоїдної хімії, вул. Дворянська, 2, 65082, Одеса, Україна;
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

²Інститут фізико-органічної хімії НАН Білорусі, лабораторія синтезу та дослідження властивостей іонообмінних волокон, вул. Сурганова, 13, 220072, Мінськ, Білорусь

ЗАКОНОМІРНОСТІ КІНЕТИКИ АДСОРБЦІЇ АНТОЦΙΑНІВ З ЕКСТРАКТІВ ЯГІД АРОНІЇ ТА БУЗИНИ КАТІОНІТОМ ФИБАН К-1

У роботі встановлено кінетичні закономірності адсорбції антоціанів з екстрактів ягід аронії та бузини на волокнистому сульфокислотному катіоніті ФИБАН К-1. Екстракти ягід аронії та бузини готували методом мацерації подрібнених ягід в 0,1 М водному розчині HCl. Досліджено вплив різних параметрів, таких як вихідна концентрація антоціанів (100-250 мг/л), температура (20-50 °C), рН екстрактів (2,0-3,5) і маса катіоніту (4,5-9,0 г/л) на кінетику адсорбції антоціанів. При збільшенні вихідної концентрації антоціанів від 100 до 250 мг/л рівноважна адсорбція антоціанів збільшується з екстрактів аронії ~ в 2,5 рази і з екстрактів бузини ~ в 2 рази. Час рівноважної адсорбції обох видів ягід зменшується від 135 до 75 хв з підвищенням температури від 20 до 50 °C. Максимальна величина рівноважної адсорбції антоціанів з екстрактів ягід аронії і бузини спостерігається при рН = 2,0. Рівноважна адсорбція антоціанів ягід аронії та бузини на катіоніті ФИБАН К-1 зменшується при збільшенні маси катіоніту. Експериментальні кінетичні криві проаналізовано за допомогою чотирьох кінетичних адсорбційних моделей. Адекватність кінетичних моделей оцінювали за допомогою лійних коефіцієнтів кореляції (R^2) і стандартних похибок (SE). Встановлено, що кінетичні криві адсорбції краще описуються кінетичними моделями у такому порядку: модель псевдодругого порядку > модель Єловіча > модель внутрішньої дифузії > модель псевдопершого порядку. Кінетичні дані найкраще описуються моделями псевдодругого порядку і Єловіча, вказуючи на те, що процес адсорбції лімітується хімічною реакцією між антоціанами у формі катіонів флавілію з SO_3^- -функціональними групами катіоніту ФИБАН К-1. Аналіз кінетичних кривих за допомогою дифузійної моделі показав, що процес адсорбції антоціанів ягід аронії та бузини перебігає в режимі змішаної дифузії.

Ключові слова: адсорбція, кінетика, ФИБАН К-1, антоціани.

L. M. Soldatkina¹, T. V. Tiutiunnyk¹, V. V. Menchuk¹, A. P. Polikarpov²,
V. O. Novotna¹

¹Odessa I.I.Mechnikov National University, Department of Physical and Colloid Chemistry, Dvoryanskaya str., 2, Odessa, 65082, Ukraine; e-mail: soldatkina@onu.edu.ua

²Institute of Physical Organic Chemistry of the National Academy of Sciences of Belarus, Surganov str., 13, Minsk, 220072, Belarus

KINETIC REGULARITIES OF ADSORPTION OF ANTHOCYANINS FROM EXTRACTS OF CHOKEBERRY AND ELDERBERRY ON CATIONIC EXCHANGER FIBAN K-1

This study describes kinetic regularities of anthocyanin adsorption from chokeberry and elderberry extracts on fibrous strong acid cationic exchanger FIBAN K-1 in a batch mode. Extracts of chokeberry and elderberry were prepared by maceration of crushed berries in 0.1 M HCl. The effect of various parameters like initial anthocyanin concentration (100-250 mg/L), temperature (20-50 °C), pH (2.0-3.5), and cationic exchanger mass (4.5-9.0 g/L) on kinetics of anthocyanin adsorption was investigated. Increasing of the initial anthocyanin concentration from 100 to 250 mg/L increases equilibrium anthocyanin adsorption ~ in 2.5 times from chokeberry extracts and ~ in 2 times from elderberry extracts. Equilibrium adsorption time of both types of the berries decreases from 135 to 75 min with increasing of temperature from 20 to 50 °C. Maximum values of equilibrium anthocyanin adsorption from chokeberry and elderberry extracts was observed at pH=2.0. Equilibrium adsorption of anthocyanins on cationic exchanger FIBAN K-1 decreases with increasing of its mass. Experimental kinetic curves of anthocyanin adsorption were modeled using four kinetic models. The adequacy of kinetic models was estimated using linear correlation coefficients (R^2) and standard errors (SE). It was established, that kinetics results are better simulated by the kinetic models in the order: pseudo-second order > Elovich > intra-particle diffuse > pseudo-first order. The experimental kinetic curves are fitted well to the pseudo-second order and Elovich models indicating that adsorption process is limited by chemical reaction between anthocyanins as flavilium cations with SO_3^- -functional groups of cationic exchanger. The simulation with the diffusion model has shown the adsorption process proceeds in the mixed diffusion regime.

Keywords: adsorption, kinetics, FIBAN K-1, anthocyanins.

REFERENCES

1. Delgado-Vargas F., Paredes-Lopez O. *Natural colorants for food and nutraceutical uses*. Boca Raton: CRC Press LLC, 2003, 327 p.
2. Tarahovskij Ju.S., Kim Ju.A., Abdrasilov B.S., Muzafarov E.N. *Flavonoidy: biohimija, biofizika, medicina*. Pushhino: Sunchrobook, 2013, 310 p. (in Russian)
3. Clifford M.N. *Anthocyanins – nature, occurrence and dietary burden*. J. Sci. Food and Agric., 2000, vol. 80, pp. 1063-1072. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-0010\(20000515\)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-0010(20000515)80:7<1063::AID-JSFA605>3.0.CO;2-Q)
4. Gostishhev D.A., Dejneka, V.I., Sorokopudov V.N., Voloshhenko L.V., Shirina L.S., Rybickij S.M. *Antociany plodov nekotoryh vidov roda buzina*. Nauchn. vedomosti BelGU. Serija: Medicina. Farmacija, 2011, vol. 15, no 16 (111), pp. 261-266. (in Russian)
5. Chulkov A.N., Boldin A.B., Dejneka V.I., Dejneka L.A. *Sopostavlenie sorbcionnoj jeffektivnosti sorbentov treh tipov po odnosheniju k antocianam*. Sorbc. i hromatograf. Processy, 2012, vol. 12, no. 6, pp. 922-928. (in Russian)
6. Das A.B., Goud V.V., Das C. *Adsorption/desorption, diffusion, and thermodynamic properties of anthocyanin from purple rice bran extract on various adsorbents*. Food Process Eng, 2018, no 10, pp. 102-113. <https://doi.org/10.1111/jfpe.12834>
7. Wang H., Fu Y., Han J., Zhao Y., Liu D. *Adsorption behavior of AB-8 resin for anthocyanins from Lycium ruthenicum Murray*. Chem. Ind. Forest Products, 2016, vol. 36, no 4, pp.79-86. <https://doi.org/10.3969/j.issn.0253-2417.2016.04.011>

8. Khamanur A.T.M.Z., Sakinah M., Zularisam A.W. *Adsorption and kinetic studies of dyeing Clitoria ternatea L. natural dye onto bamboo yarn*. Int. J. Eng. Technol. Sci., 2017, vol. 7, no 1, pp. 56-72. <http://dx.doi.org/10.15282/ijets.7.2017.1.11.1073>
9. Soldatkina L., Novotna V. *Removal of anthocyanins from aqueous berry extracts by adsorption on bentonite: Factorial design analysis*. Adsorp. Sci. Technol., 2017, vol. 35, no 9-10, pp. 866-877. <https://doi.org/10.1177/0263617417722252>
10. Zhao Z., Wu M., Jiang Q., Zhang Y., Chang X., Zhan K. *Adsorption and desorption studies of anthocyanins from black peanut skins on macroporous resins*. Int. J. Food Eng., 2015, vol.11, no 6, pp. 841–849. <https://doi.org/10.1515/ijfe-2015-0085>
11. Kang Y.J., Jung S.W., Lee S.J. *An optimal extraction solvent and purification adsorbent to produce anthocyanins from black rice (Oryza sativa cv. Heugjinjubyeo)*. Food Sci. Biotechnol., 2014, vol. 23, no 1, pp. 97-106. doi 10.1007/s10068-014-0013-8
12. Chang X.-L., Wang D., Chen B.-Y., Feng Y.-M., Wen Sh.-H., Zhan P.-Y. *Adsorption and desorption properties of macroporous resins for anthocyanins from the calyx extract of roselle (Hibiscus sabdariffa L.)*. J. Agric. Food Chem., 2012, vol.60, pp. 2368–2376. <https://dx.doi.org/10.1021/jf205311v>
13. Soldatkina L.M., Novotna V.O., Polikarpau A.P. *Sposib otrymannya antocianovogo barvnyka [Method for production of the anthocyan dye]* Patent UA, no. 129709, publ. 12.11.2018. (in Ukrainian)
14. Lee J., Durst R.W., Wrolstad R.E. *Determination of total monomeric anthocyanin pigment content of fruit juices, beverages, natural colorants, and wines by the pH differential method: collaborative study* J. AOAC Int., 2005, vol. 88, no 5, pp.1269-1278.
15. Soldatov V.S., Sergeev G.I. *Voloknistye ionity – perspektivnye sorbenty dlja vydelenija ionov tjazhelyh metallov iz vodnyh rastvorov*. Zh. Vseros. him. Obshestva, 1990, no 1, pp. 101-106. (in Belarus)
16. Ho Y.S., Ng J.C.Y., McKay G. *Kinetics of pollutant sorption by biosorbents: review*. Separ. Purif. Methods, 2000, vol.29, no 2, pp. 189–232.
17. Jacobek L., Seruga M., Medvidovic-Kosanovic M., Novak I. *Anthocyanin contain and antioxidant activity of various red fruit juices*. Deutsch Lebensmittel-Rundschau, 2007, vol. 103, no 3, pp. 58-64.
18. Chiou M.-Sh., Li Hs.-Y. *Equilibrium and kinetic modeling of adsorption of reactive dye on cross-linked chitosan beads* J. Hazard. Materials, 2002, vol. B93, pp. 233–248.
19. Khambhaty Y., Mody K., Basha Sh., Jha B. *Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of hexavalent chromium by dead fungal biomass of marine Aspergillus niger*. Chem. Eng. J., 2009, vol. 145, pp. 489–495 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.05.002>
20. Gholizadeh A., Kermani M., Gholami M., Farzadkia M. *Kinetic and isotherm studies of adsorption and biosorption processes in the removal of phenolic compounds from aqueous solutions: Comparative study*. J. Environ. Health Sci. Eng., 2013, vol. 11, pp. 1–10. doi: 10.1186/2052-336X-11-29
21. Wua F.-Ch., Tsengb R.-L., Juangc R.-Sh. *Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems*. Chem. Eng. J., 2009, vol. 150, pp. 366–373. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2009.01.014>
22. Shehata F.A., Attallah M.F., Borai E.H., Hilal M.A., Abo-Aly M.M. *Sorption reaction mechanism of some hazardous radionuclides from mixed waste by impregnated crown ether onto polymeric resin*. Appl. Radiation and Isotopes, 2010, vol. 68, pp. 239–249. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2009.10.040>
23. Cheung C.W., Porter J.F., McKay G. *Sorption kinetics for the removal of copper and zinc from effluents using bone char*. Sep. Purific. Technol., 2000, vol. 19, pp. 55–64. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(99\)00073-8](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(99)00073-8)