

Е.Ю. Шачнева, М.Р. Мендалиева, А.С. Зухайраева, Ю.А. Акбирдиева

## СОРБЦИОННОЕ КОНЦЕНТРИРОВАНИЕ РИБОФЛАВИНА (ВИТАМИНА В<sub>2</sub>) НА СОРБЕНТАХ РАЗЛИЧНЫХ ТИПОВ (АКТИВНЫЙ УГОЛЬ, ОПОКИ АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ И МОДИФИЦИРОВАННЫЙ СОРБЕНТ СВ-1-К, ПОЛУЧЕННЫЙ НА ОСНОВЕ ОПОК АСТРАХАНСКОЙ ОБЛАСТИ)

Получен новый модифицированный сорбент (СВ-1-К) на основе опок Астраханской области, представляющих собой уникальный поглотитель, способный удалять кислые газы, тяжелые металлы, различные органические и неорганические соединения из воздуха и воды, не нанося вред здоровью человека. Исследованы основные физико-химические и адсорбционно-структурные характеристики полученного сорбента: пористость сорбента по ацетону, суммарный объем пор по воде, содержание влаги, рН водной суспензии, насыпная плотность, истираемость, а также удельная поверхность путем исследования адсорбции изопропанола из растворов различной концентрации. Изучена адсорбция рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) на активном угле, опоках Астраханской области и модифицированном сорбенте СВ-1-К. Проведено сравнительное изучение сорбции компонента на рассматриваемых сорбентах. Изучены изотермы статической сорбции рибофлавина из водных растворов, рассчитаны изменение энтальпии ( $\Delta H$ ), изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ) и энтропии ( $\Delta S$ ) сорбции. Рассмотрена кинетика сорбции рибофлавина из водных растворов.

Сорбент, сорбция, адсорбционно-структурные, физико-химические характеристики сорбента, удельная поверхность, витамин, рибофлавин.

### Введение

Витамин В<sub>2</sub>, или рибофлавин (рис. 1), впервые описан в 1879 году как желтый пигмент коровьего молока [1]. Синонимы: овофлавин, лактофлавин, гепатофлавин, вердофлавин и урофлавин. Большинство из этих названий указывают на источник, из которого данный витамин был исходно выделен, т.е. молоко, яйца, печень, растения и моча.

Впоследствии он много раз описывался в разные годы как желтый водорастворимый фактор молока, солода, яиц, печени, свиного сердца. Строение рибофлавина установили и подтвердили синтезом в 1935 году одновременно группы П. Каррера и Р. Куна. Представляет собой D-рибитильное производное гетероциклической системы изоаллоксазина; такие производные носят общее название – флавины; из природных источников выделено уже более 20 биологически активных веществ этого типа.

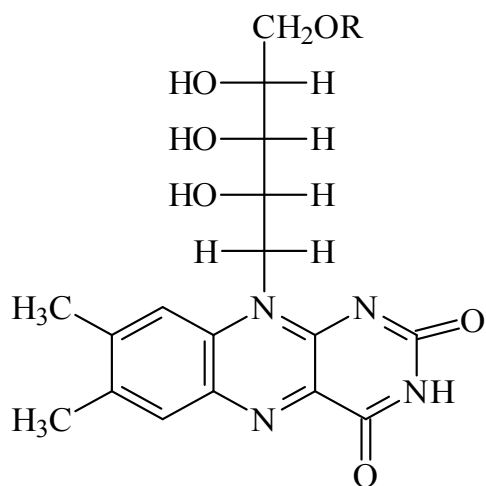


Рис. 1. Витамин В<sub>2</sub> (рибофлавин) R=H

Рибофлавин является одним из наиболее широко распространенных витаминов. Рибофлавин содержится во всех клетках животных и растений, но лишь немногие продукты являются богатыми источниками данного витамина. Наибольшая концентрация рибофлавина обнаруживается в дрожжах и печени, но наиболее распространенными диетическими источниками рибофлавина являются молоко и молочные продукты, мясо, яйца, овощи и зелень. Зерна злаков, хотя и содержат не слишком большое количество рибофлавина, являются важными источниками данного витамина для тех, у кого злаковые составляют основной компонент пищевого рациона. Витаминизированная мука и мучные изделия позволяют получать достаточное количество витамина В<sub>2</sub>. Рибофлавин из животных продуктов усваивается лучше, чем из растительных источников. В коровьем, овечьем и козьем молоке не менее 90 % рибофлавина находится в свободной форме, в большинстве других источников он обнаруживается связанным с белками.

Рибофлавин хорошо растворим в воде (желтокристаллическая окраска). Разрушается при облучении ультрафиолетовыми лучами. Водные растворы обладают желто-зеленой флюоресцирующей окраской, что может использоваться для количественного определения витамина в тех или иных продуктах. Молекула рибофлавина обладает окислительно-восстановительными свойствами; присоединяя два атома водорода, восстанавливается в бесцветное лейкосоединение.

Участие в обмене веществ: рибофлавин, всасываясь в кишке, подвергается фосфорилированию и образует два кофермента: флавиномононуклеотид (ФМН) (рис. 2) и флавинаденилдинуклеотид (ФАД) (рис. 3).

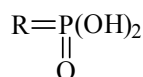


Рис. 2. Флавиномононуклеотид (ФМН (FMN))

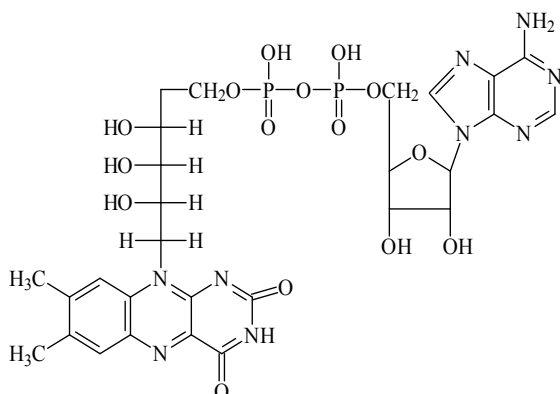


Рис. 3. Флавинадениндинуклеотид (ФАД) (FAD)

Работают эти коферменты в составе флавиновых ферментов – дегидрогеназ, редуктаз. Цитохромредуктазы и сукцинилдегидрогеназа участвуют в процессе тканевого дыхания, являясь переносчиками ионов водорода.

Все вышеперечисленное позволяет сделать вывод о том, что исследования в данной области достаточно актуальны и интересны.

#### Объект и методы исследования

##### Реагенты и аппаратура

Раствор рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) ( $C=1 \cdot 10^{-3}$  М), ацетатно-аммонийные буферные растворы (рН 1–10), сорбенты (уголь активированный аптекарский), опоки Астраханской области, сорбент СВ-1-К), фотоэлектроколориметр ПЭ-5300в, оборудование лабораторное, химическая посуда.

##### Способ получения сорбента СВ-1-К

К 100 г тонкоизмельченных опок Астраханской области с размерами частиц около 0,01 мм в поперечнике прибавляют 100 см<sup>3</sup> карбоксиметилцеллюлозы (КМЦ). Полученный раствор тщательно перемешивают и дают отстояться, сливают оставшуюся жидкость и заливают 500 см<sup>3</sup> дистиллированной воды, постоянно перемешивая. Повторяют процедуру, затем оставляют сорбент на 1 час. Полученный сорбент высушивают в тонком слое при температуре 50–60 °С, постоянно перемешивая [2]. Основные физико-химические и адсорбционно-структурные свойства сорбента представлены в табл. 1 и 2.

Таблица 1

Основные физико-химические характеристики сорбента СВ-1-К

Сорбент	Диаметр частиц, мм	Пористость по ацетону, %	$V_{\text{сум}}$ пор по воде $\cdot 10^3$ , м <sup>3</sup> /кг	Содержание влаги, %	рН водной суспензии
СВ-1-К	0,001–20	40	0,97	2,0	6,0

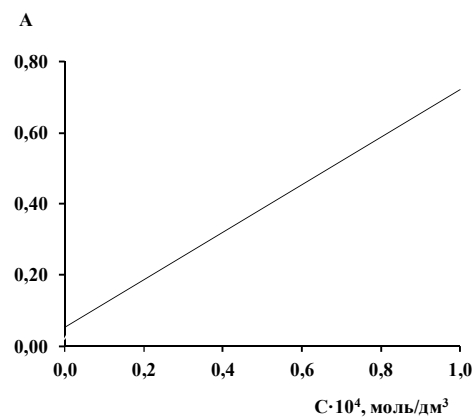
Основные адсорбционно-структурные характеристики сорбента СВ-1-К

Сорбент	Диаметр частиц, мм	Насыпная плотность, г/см <sup>3</sup>	Удел. поверхность, м <sup>2</sup> /г
СВ-1-К	0,001–20	0,54	880

Из табл. 1 и 2 видно, что модифицированный сорбент обладает высокими адсорбционными характеристиками, что дает возможность считать, что рассматриваемый сорбент можно использовать для сорбции веществ различных классов. Высокие значения насыпной плотности частиц позволяют сделать вывод о том, что частицы сорбента – достаточно прочные образования, сохраняющие свою форму и размеры при перемешивании, небольших механических воздействиях и при истирании.

##### Построение градуировочного графика

В серию из 10 пробирок емкостью 10 см<sup>3</sup> вносили 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1 см<sup>3</sup> раствора рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М, к раствору прибавляли буферный раствор с рН = 3 до 10 см<sup>3</sup>. Полученные растворы перемешивали и измеряли оптические плотности растворов при 430 нм в кювете толщиной 1,0 см относительно воды. По результатам измерений строили градуировочный график (рис. 4) [3–5].

Рис. 4. Зависимость оптической плотности от концентрации рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>)

#### Результаты и их обсуждение

##### Изучение адсорбции рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) на активном угле, опоках Астраханской области и сорбенте СВ-1-К

В серию из 10 пробирок емкостью 10 см<sup>3</sup> вносили 0; 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,3; 0,4; 0,6; 0,8; 1 см<sup>3</sup> раствора рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) с концентрацией  $1 \cdot 10^{-3}$  М, к раствору прибавляли буферный раствор с рН = 3 до 10 см<sup>3</sup>. В полученный раствор вносили по 0,2 г активного угля (1,0 г опок или сорбента СВ-1-К), встряхивали 3 мин, отстаивали, центрифугировали

при 1500 об./мин. Полученные растворы декантировали и измеряли оптические плотности растворов при 430 нм в кювете толщиной 1,0 см относительно воды. Опыты проводили при 277, 298, 313 К. Строили графические зависимости оптической плотности от концентрации рибофлавина. Результаты исследований приведены на рис. 5–7.

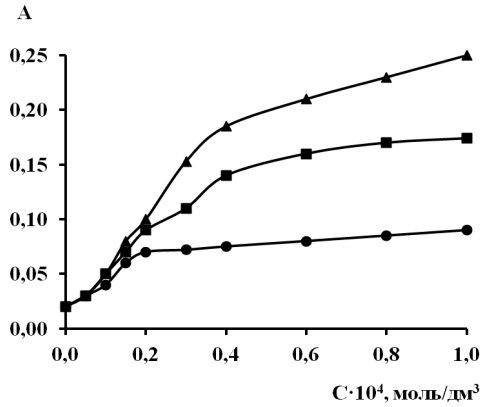


Рис. 5. Зависимость оптической плотности от концентрации рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) после сорбции (активный уголь): –▲– 277 К; –■– 298 К; –●– 313 К

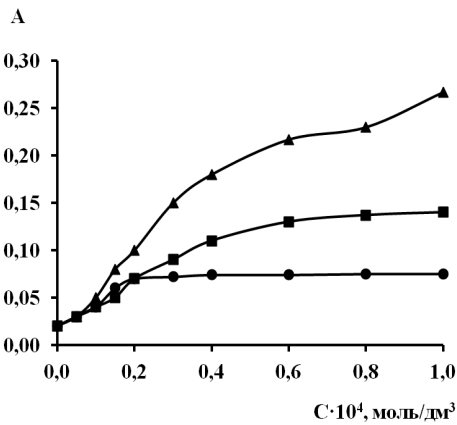


Рис. 6. Зависимость оптической плотности от концентрации рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) после сорбции (опоки): –▲– 277 К; –■– 298 К; –●– 313 К

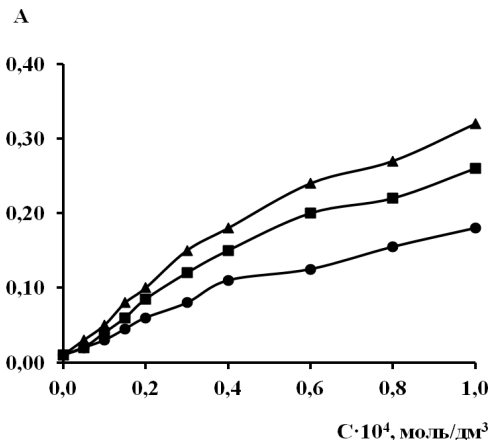


Рис. 7. Зависимость оптической плотности от концентрации рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) после сорбции (сорбент СВ-1-К): –▲– 277 К; –■– 298 К; –●– 313 К

По градуировочному графику, используя результаты опытов, определяли равновесные концентрации исследуемого вещества. Строили изотермы сорбции в координатах «сорбция ( $\Gamma$ ) – равновесная концентрация [ $C$ ]». Сорбцию ( $\Gamma$ ) рассчитывали по уравнению (1):

$$\Gamma = (C_{исх} - [C]) \cdot V / 1000 \cdot m, \quad (1)$$

где  $C_{исх}$  – исходная концентрация сорбата, моль/дм<sup>3</sup>;  $V$  – объем исследуемого раствора, см<sup>3</sup>;  $[C]$  – остаточная (равновесная) концентрация сорбата, моль/дм<sup>3</sup>;  $m$  – масса сорбента, г.

На рис. 8–10 приведены изотермы сорбции рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) на сорбентах различных типов.

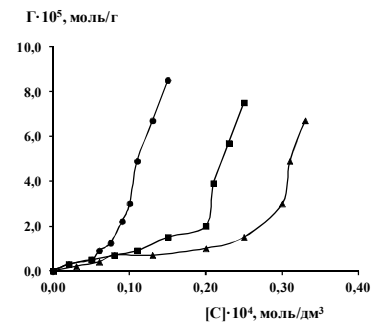


Рис. 8. Влияние температуры на адсорбцию рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) (активный уголь): –▲– 277 К; –■– 298 К; –●– 313 К

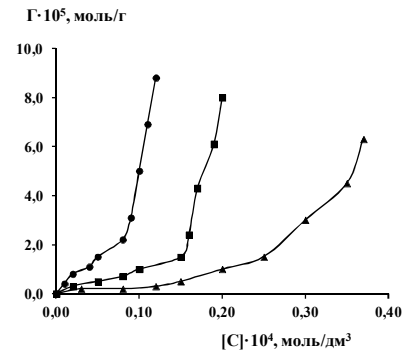


Рис. 9. Влияние температуры на адсорбцию рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) (опоки): –▲– 277 К; –■– 298 К; –●– 313 К

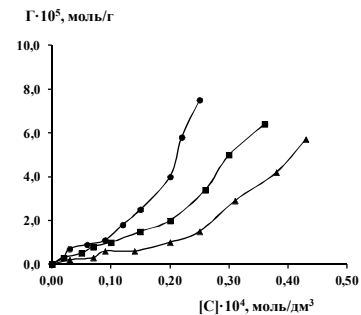


Рис. 10. Влияние температуры на адсорбцию рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) (сорбент СВ-1-К): –▲– 277 К; –■– 298 К; –●– 313 К

Изотермы сорбции были перерассчитаны в изотермы уравнения Ленгмюра в прямолинейной форме, а с их использованием были рассчитаны константы сорбции ( $K$ ) и величины предельной сорбции ( $\Gamma_{\infty}$ ) при 277, 298 и 313 К. По величинам констант сорбции были рассчитаны изменения энтальпии ( $\Delta H$ ) и изобарно-изотермического потенциала ( $\Delta G$ ), а с их использованием были рассчитаны значения изменения энтропии ( $\Delta S$ ) (2–4):

$$\Delta H = (RT_i T_k \ln K_i / K_k) / T_i - T_k, \quad (2)$$

$$\Delta G_i = -RT_i \ln K_i, \quad (3)$$

$$\Delta S_i = (\Delta H - \Delta G_i) / T_i. \quad (4)$$

Результаты опытов и расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Основные характеристики сорбции рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) на сорбентах различных типов (n=6, P=0,95, t<sub>p</sub>=2,57)

Определяемая характеристика	Температура, К	Активный уголь	Опоки Астраханской области	Сорбент СВ-1-К
Константы сорбции · 10 <sup>-3</sup>	277	0,10±0,01	0,11±0,01	0,11±0,01
	298	0,11±0,01	0,12±0,01	0,12±0,01
	313	0,13±0,01	0,14±0,01	0,14±0,01
$\Delta G$ , кДж/моль	277	24,64±0,2	25,14±2,0	25,17±2,0
	298	26,85±2,0	27,20±2,0	27,11±2,0
	313	29,21±2,0	28,74±3,0	29,62±3,0
$\Delta H$ , кДж/моль		3,10±0,3	2,60±0,2	2,50±0,2
$\Delta S$ , Дж·моль/К	277	77,77±7,0	81,00±8,0	81,41±8,0
	298	79,69±0,8	82,30±8,0	82,18±8,0
	313	84,25±0,8	87,30±8,0	87,10±8,0
Емкость сорбента ( $\Gamma_{\infty}$ ), мг/г	277	4,00±0,4	4,20±0,4	4,4±0,4
	298	4,79±0,5	5,00±0,5	5,00±0,5
	313	5,88±0,6	6,67±0,7	7,20±0,7

Анализ полученных результатов позволяет сделать заключение о том, что сорбция рибофлавина на сорбентах идет достаточно активно. Отрицательные значения энтальпии и изобарно-изотермического потенциала свидетельствуют о самопроизвольном характере процесса сорбции. Полученные результаты позволяют считать, что происходит образование прочных адсорбционных комплексов, при этом емкость сорбентов по отношению к препарату достаточно высока.

*Изучение кинетики сорбции рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) на активном угле, опоках Астраханской области и сорбенте СВ-1-К*

В колбу с раствором с определенной концентрацией компонента (20 см<sup>3</sup> исследуемого раствора с концентрацией 10<sup>-3</sup> М) вносили 50 см<sup>3</sup> буферного раствора с рН=3 и доводили до 500 см<sup>3</sup> дистиллированной водой. В полученный раствор вносили сорбент, одновременно включали секундомер, быстро перемешивали смесь. Полученные растворы исследовали при температурах 298, 277 и 313 К. Через определенные промежутки времени отбирали пробы

мутного раствора, отфильтровывали через стеклянный фильтр или центрифугировали их. Отбор проб проводили через определенные промежутки времени до 3 мин. Полученные растворы центрифугировали, а затем снимали оптические плотности при длине волны 430 нм, в кювете толщиной 1,0 см относительно воды.

По величинам оптической плотности были построены изотермы кинетики сорбции в координатах «оптическая плотность ( $A$ ) – время ( $\tau$ )» (рис. 11–13).

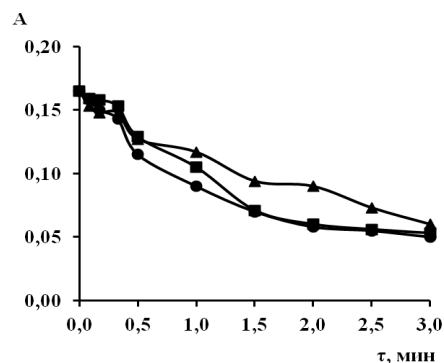


Рис. 11. Изотермы кинетики сорбции рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) (активный уголь):  
—▲— 277 К; —■— 298 К; —●— 313 К

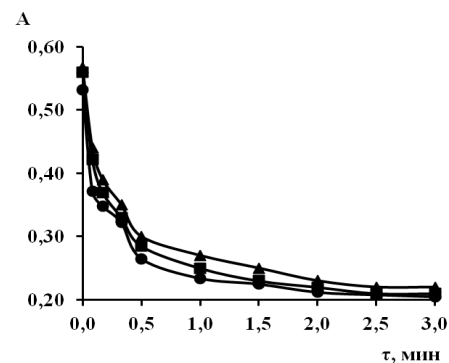


Рис. 12. Изотермы кинетики сорбции рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) (опоки):  
—▲— 277 К; —■— 298 К; —●— 313 К

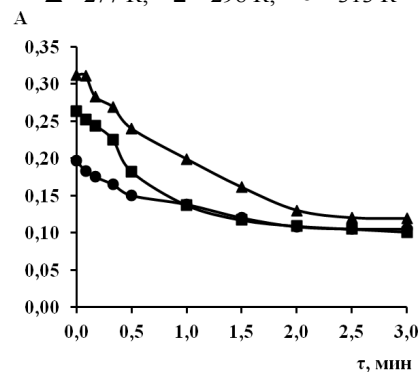


Рис. 13. Изотермы кинетики сорбции рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) (сорбент СВ-1-К):  
—▲— 277 К; —■— 298 К; —●— 313 К

По величинам оптической плотности были построены изотермы кинетики сорбции в координатах «оптическая плотность ( $A$ ) – время ( $\tau$ )». По результатам исследований были рассчитаны константы

кинетики сорбции,  $S^{\#}$  и  $E_{акт}$  раствора рибофлавина на различных сорбентах при температурах 277, 298 и 313 К:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{A_0}{A_i}, \quad (5)$$

где  $A_0$  – исходная оптическая плотность;  $A_i$  – оптическая плотность в момент времени  $\tau$ ,  $\tau$  – время, с.

По графикам Аррениуса в координатах « $\ln K - 1/T$ » рассчитаны величины энергии активации кинетики сорбции ( $E_{акт}$ ), а также с использованием

уравнения Эйринга изменение энтропии образования сорбционных комплексов ( $S^{\#}$ ):

$$\ln PZ_0 = 10,36 + \ln T + \Delta S^{\#} / R. \quad (6)$$

В уравнении (6)  $PZ_0$  – предэкспоненциальный фактор в уравнении Аррениуса,  $\Delta S^{\#}$  – изменение энтропии активации формирования активированного комплекса,  $R$  – газовая постоянная,  $T$  – температура.

Результаты расчетов констант кинетики сорбции,  $E_{акт}$  и  $\Delta S^{\#}$  рибофлавина на различных сорбентах приведены в табл. 4.

Таблица 4

Термодинамические характеристики кинетики сорбции рибофлавина (витамина В<sub>2</sub>) на различных сорбентах (n=6, P=0,95, t<sub>p</sub>=2,57)

Определяемая характеристика	Температура, К	Активный уголь	Опоки Астраханской области	Сорбент СВ-1-К
Константы скоростей $K \cdot 10^{-2} \text{ с}^{-1}$ при температурах, К	277	4,10±0,4	11,50±1,0	40,24±4,0
	298	4,70±0,4	12,60±1,0	45,73±4,5
	313	5,20±0,5	13,60±1,1	49,82±5,0
$E_{акт}$ , кДж/моль	В пределах от 277 до 313 К		3,49±0,3	2,40±0,2
$\Delta S^{\#}$ , Дж/моль·К	277	1,90±0,2	1,93±0,2	1,93±0,2
	298	1,92±0,2	1,94±0,2	1,94±0,2
	313	2,00±0,2	2,15±0,2	1,99±0,2

### Выводы

Практически для всех изученных сорбционных процессов характерен достаточно крутой начальный участок изотерм кинетики сорбции. Как видно из результатов опытов, сорбция протекает достаточно быстро, и заканчивается в течение минуты, что позволяет сделать вывод о том, что сорбат практически полностью сорбируется на сорбентах. Получен-

ные в ходе исследований результаты позволяют подтвердить предположение о возможности сорбционного концентрирования компонента на сорбентах различных классов. Это даст возможность для создания новых энтеросорбентов с определенными свойствами, благодаря варьированию компонентов поглощаемых из растворов.

### Список литературы

1. Машковский, М.Д. Лекарственные средства: в 2 т. / М.Д. Машковский. – М.: Новая Волна, 2002. – Т. 1. – 540 с.
2. Шачнева, Е.Ю. Физико-химия адсорбции флокулянтов и синтетических поверхностно-активных веществ на сорбенте СВ-1-А: дис. ... канд. хим. наук: 02.00.04., Махачкала, 2011. – 139 с.
3. Адсорбция кадмия из водных растворов на модифицированных сорбентах / Е.Ю. Шачнев, Н.М. Алыков, Д.Е. Арчибасова // Техника и технология пищевых продуктов. – 2012. – № 4. – С.171–176.
4. Извлечение кадмия из водных растворов нефтяных месторождений модифицированными сорбентами / Е.Ю. Шачнев, Н.М. Алыков, Д.Е. Арчибасова // Геология, география и глобальная энергия. – 2012. – № 3. – С.114–123.
5. Адсорбция меди и цинка из водных растворов активными углями / Е.Ю. Шачнева, А.С. Зухайраева, Э.М. Магомедова // Наука Красноярья. – Красноярск. – № 1. – 2013. – С.199–214.

ФГБОУ ВПО «Астраханский государственный университет»,  
414000, Россия, г. Астрахань, пл.Шаумяна, 1.  
Тел.: 8(927) 561-59-40,  
e-mail: evgshachneva@yandex.ru

SUMMARY

**E.Yu. Shachneva, M.R. Mendaliev, A.S. Zukhayraeva, Yu.A. Akbirdieva**

**SORPTION CONCOCTION OF RIBOFLAVINUM (VITAMIN B<sub>2</sub>)  
ON SORBENTS OF VARIOUS TYPES (ACTIVE COAL, THE GAIZES  
OF THE ASTRAKHAN REGION, THE MODIFIED SORBENT OF CB-1-K  
RECEIVED ON THE BASIS OF THE GAIZES OF THE ASTRAKHAN REGION)**

The new modified sorbent (CB-1-K) on the basis of the gaizes of the Astrakhan region representing a unique absorber, capable, without doing harm to human health, to delete sour gases, heavy metals, various organic and inorganic compounds from air and water, is received. The main physical and chemical, and adsorption structural characteristics the obtained sorbent are investigated, such as: sorbent porosity to acetone, total pore to volume water, moisture content, water suspension pH, bulk density, abrasion, as well as the specific surface, through the study of the isopropanol adsorption from the solutions of different concentrations. Adsorption of riboflavinum (vitamin B<sub>2</sub>) on active coal, the gaizes of the Astrakhan region and the modified sorbent of CB-1-K is studied. Comparative studying of a component sorption on sorbents considered is carried out. Isotherms of static sorption of riboflavinum from water solutions are studied, change of an enthalpy ( $\Delta H$ ), isobaric and isothermal potential ( $\Delta G$ ) and entropy ( $\Delta S$ ) of sorption are calculated. The kinetics of riboflavinum sorption from water solutions is considered.

Sorbent, sorption, sorbent's adsorptive and structural, physical and chemical characteristics, specific surface, vitamin, riboflavinum.

REFERENCES

1. Mashkovsky M.D. *Lekarstvennye sredstva* [Medicines]. Moscow, Novaya Volna, 2002, vol. 1, 540 p.
2. Shachneva E.Yu. *Fiziko-khimiya adsorbtsii flokulyantov i sinteticheskikh poverkhnostno-aktivnykh veshchestv na sorbente SV-1-A*. Diss. kand. khim. nauk [Physico-chemistry of adsorption of water and synthetic surface-active substances on sorbent material of SV-1-A. . Cand. chem. sci. diss.]. Makhachkala, 2011, 139 p.
3. Shachneva E.Yu., Archibasova D.E., Alykov N.M. Adsorbtsiya kadmiya iz vodnykh rastvorov na modifitsirovannykh sorbentakh [Adsorption of cadmium from aqueous solutions on modified sorbents]. *Technics and technologies of food production*, 2012, no. 4, pp.171-176.
4. Shachneva E.Yu., Archibasova D.E., Alykov N.M. Izvlechenie kadmiya iz vodnykh rastvorov neftyanykh mestorozhdeniy modifitsirovannymi sorbentami [Recovery of cadmium from water solutions oil fields of modified sorbents]. *Geology, geography and global energy*, 2012, no. 3, pp.114-123.
5. Shachneva E.Yu., Magomedova E.M. Zukhayraeva A.S. Adsorbtsiya medi i tsinka iz vodnykh rastvorov aktivnymi uglyami [Adsorption of copper and zinc from water solutions of active coals]. *Science of Krasnoyarsk*, 2013, no. 1, pp.199-214.

Astrakhan State University  
1, Area Shaumya, Astrakhan, 414000 Russia.  
Phone: +7 (927) 561-59-40,  
e-mail: evgshachneva@yandex.ru

Дата поступления: 26.06.2014

