

УДК 544.723:634.74

**Л. М. Солдаткина<sup>1</sup>, Т. В. Тютюнник<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>1</sup>, А. П. Поликарпов<sup>2</sup>,  
В. А. Новотная<sup>1</sup>**<sup>1</sup>Одесский национальный университет имени И.И. Мечникова,  
кафедра физической и коллоидной химии,  
ул. Дворянская, 2, Одесса, 65082, Украина,  
e-mail: soldatkina@onu.edu.ua<sup>2</sup>Институт 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 псевдвторого 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 SO<sub>3</sub>-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 псевдоторго 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 ( $\rho$ ), вязкость ( $\eta$ ) 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 <sup>3</sup>	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<sub>o</sub>* – исходная концентрация антоцианов в экстракте; *C<sub>t</sub>* – 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<sub>p</sub>* – равновесная адсорбция; *k<sub>1</sub>* и *k<sub>2</sub>* – константы скорости адсорбции для модели псевдопервого и псевдвторого порядка, соответственно; *α* – начальная скорость адсорбции; *β* – константа десорбции; *k<sub>внутр</sub>* – константа внутренней диффузии; *I* – константа, учитывающая толщину поверхностной пленки.

Для подтверждения возможности применения кинетических моделей для экспериментальных кинетических кривых сравнивали коэффициенты линейной корреляции (*R*<sup>2</sup>), 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<sub>эксп</sub>* – экспериментальные значения адсорбции; *A<sub>мод</sub>* – 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, псевдвторого 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.

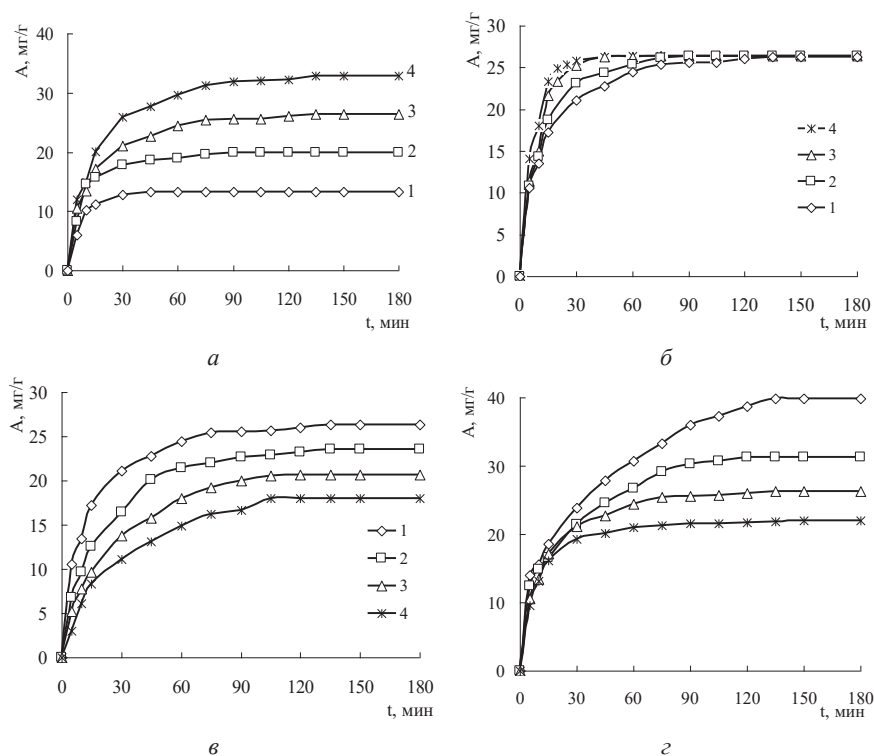


Рис. 1. Кинетические кривые адсорбции антоцианов аронии на катионите ФИБАН К-1 при разных значениях: исходной концентрации антоцианов (а); температуры (б); рН (в); массы катионита (г).

$C_{ант}$ , мг/л: 100 (1а), 150 (2а), 200 (3а), 250 (4а);  $t$ , °C: 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).

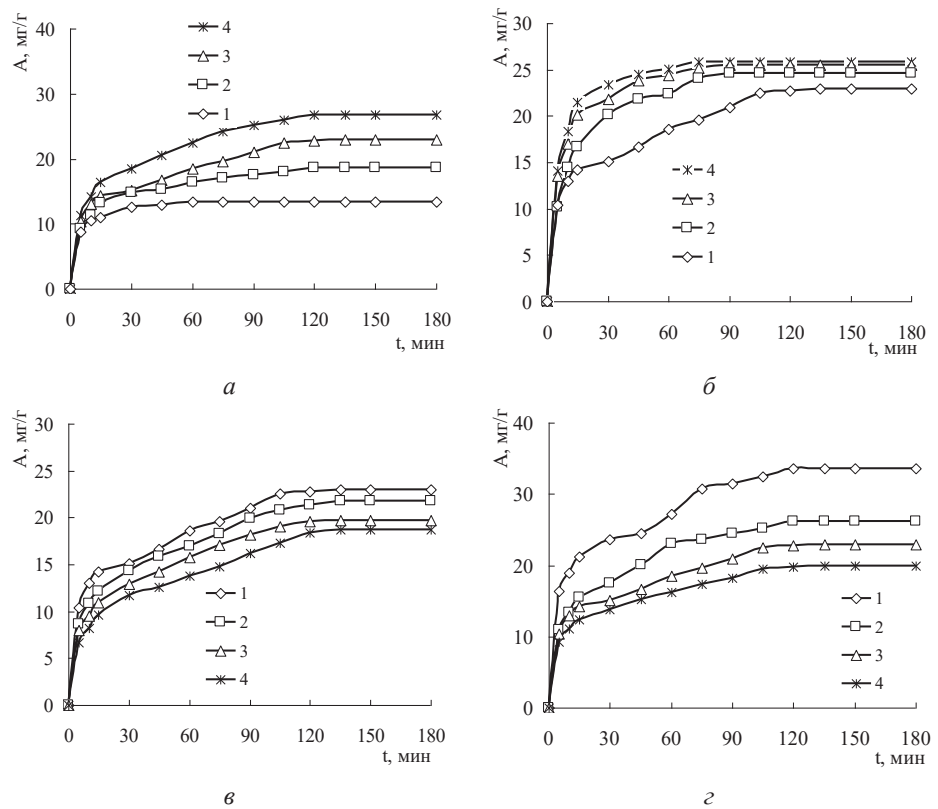


Рис. 2. Кинетические кривые адсорбции антоцианов бузины на катионите ФИБАН К-1 при разных значениях: исходной концентрации антоцианов (а); температуры (б); pH (в); массы катионита (г).

$C_{ант}$ , 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 <sup>-1</sup>	10,61	4,12	3,35	3,20	6,11	3,42	3,13	2,69
	R <sup>2</sup>	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
Псевдвторой 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 <sup>2</sup>	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	$\alpha$ , мг/(г×мин)	7,42	16,63	11,40	9,61	72,53	19,63	10,03	10,05
	$\beta$ , г/мг	0,36	0,30	0,22	0,16	0,59	0,37	0,26	0,22
	R <sup>2</sup>	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×мин <sup>1/2</sup> )	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 <sup>2</sup>	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	20	30	40	50				
Экспериментальные данные	$A_p$ , мг/г	26,32	26,39	26,39	26,39	22,97	24,68	25,53	25,81				
	$t_p$ , мин	135	90	75	75	135	90	75	75				
Псевдопервый порядок	$A_p$ , мг/г	15,86	21,13	26,16	19,11	18,76	16,34	14,96	11,35				
	$k_1 \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	3,35	5,80	10,59	11,37	3,13	4,02	6,43	4,73				
	R <sup>2</sup>	0,981	0,965	0,992	0,990	0,882	0,952	0,979	0,966				
	SE	11,39	6,17	1,03	8,61	5,58	9,73	12,11	16,98				
Псевдвторой порядок	$A_p$ , мг/г	27,93	27,70	27,25	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	2,81	4,85	9,96	10,53				
	R <sup>2</sup>	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	1,87	0,44	0,74	0,87				
Елович	$\alpha$ , мг/(г·х·мин)	11,40	16,22	13,68	21,59	10,03	14,32	28,28	43,70				
	$\beta$ , г/мг	0,22	0,23	0,19	0,19	0,26	0,24	0,24	0,26				
	R <sup>2</sup>	0,958	0,907	0,857	0,862	0,962	0,953	0,939	0,942				
	SE	1,13	1,66	2,53	1,81	0,88	1,07	1,12	1,08				
Внутренняя диффузия	$k_{инт}$ , мг/(г·х·мин <sup>1/2</sup> )	1,59	2,09	2,19	1,29	1,31	1,85	1,75	1,61				
	I, мг/г	10,09	8,81	10,34	15,14	8,32	8,35	12,20	13,15				
	R <sup>2</sup>	0,879	0,885	0,749	0,726	0,983	0,932	0,848	0,851				
	SE	2,03	2,17	2,86	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	2,0	2,5	3,0	3,5				
Экспериментальные данные	$A_p$ , мг/г	26,32	23,56	20,67	17,96	22,97	21,79	19,65	18,76				
	$t_p$ , мин	135	135	120	105	135	135	135	135				
Псевдопервый порядок	$A_p$ , мг/г	15,86	18,44	26,10	16,04	18,76	16,16	19,58	15,63				
	$k_1 \cdot 10^2$ , мин <sup>-1</sup>	3,35	3,36	4,59	2,81	3,13	2,44	3,55	2,38				
	$R^2$	0,981	0,994	0,909	0,954	0,882	0,927	0,864	0,888				
	SE	11,39	5,57	5,72	2,35	5,58	6,56	2,35	3,94				
Псевдвторой порядок	$A_p$ , мг/г	27,93	25,91	23,42	21,14	24,88	23,75	21,55	20,92				
	$k_2 \cdot 10^3$ , г/(мг·мин)	3,93	2,65	2,27	1,87	2,81	2,52	2,90	2,24				
	$R^2$	0,999	0,999	0,997	0,996	0,992	0,993	0,994	0,986				
	SE	0,48	0,55	0,56	0,46	1,87	1,44	1,22	1,34				
Елович	$\alpha_s$ , мг/(г×мин)	11,40	4,21	2,77	1,85	10,03	5,84	5,06	3,36				
	$\beta$ , г/мг	0,22	0,20	0,21	0,22	0,26	0,25	0,27	0,27				
	$R^2$	0,958	0,968	0,976	0,985	0,962	0,983	0,978	0,969				
	SE	1,13	1,09	0,88	0,65	0,88	0,61	0,64	0,78				
Внутренняя диффузия	$k_{внутр}$ , мг/(г×мин <sup>1/2</sup> )	1,59	1,76	1,82	1,77	1,31	1,36	1,28	1,26				
	$I$ , мг/г	10,09	5,46	2,59	0,57	8,32	6,49	5,65	4,27				
	$R^2$	0,879	0,905	0,961	0,972	0,983	0,992	0,989	0,994				
	SE	2,03	1,95	1,19	0,92	0,58	0,40	0,44	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 <sup>-1</sup>	2,28	3,47	3,35	3,36	2,58	2,63	3,13	3,20				
	R <sup>2</sup>	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 <sup>2</sup>	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	$\alpha$ , мг/(г×мин)	5,82	7,86	11,40	20,89	18,15	8,48	10,03	9,39				
	$\beta$ , г/мг	0,12	0,17	0,22	0,30	0,19	0,21	0,26	0,31				
	R <sup>2</sup>	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 <sup>-1/2</sup> )	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 <sup>2</sup>	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 pH от 2,0 до 3,5 [12]. Максимальная величина равновесной адсорбции антоцианов ягод аронии и бузины наблюдается при pH=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 Agric.* – 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. Солдаткіна<sup>1</sup>, Т. В. Тютюнник<sup>1</sup>, В. В. Менчук<sup>1</sup>, О. П. Полікарпов<sup>2</sup>,  
В. О. Новотная<sup>1</sup>**

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

<sup>2</sup>Інститут 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. Soldatkina<sup>1</sup>, T. V. Tiutiunnyk<sup>1</sup>, V. V. Menchuk<sup>1</sup>, A. P. Polikarpov<sup>2</sup>,  
V. O. Novotna<sup>1</sup>

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

<sup>2</sup>Institute 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  $\text{SO}_3^-$ -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. Heugjinjubeo)*. 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 otrymannja 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)