

ОРИГИНАЛЬНЫЕ СТАТЬИ

Научная статья

УДК 533.583.2

doi: 10.17308/sorpchrom.2025.25/13051

Кинетические и термодинамические параметры сорбции стероидного сапонины *Tribulus Terrestris* на природном биополимере – хитозане

Наталья Владимировна Мироненко¹✉, Владимир Федорович Селеменев¹,
Ульяна Сергеевна Ищенко¹, Ирина Викторовна Шкутина²,
Татьяна Анатольевна Крысанова¹, Александр Михайлович Сычев¹

¹Воронежский государственный университет, Воронеж, Россия, natashamir@yandex.ru[✉]

²Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет,
Санкт-Петербург, Россия

Аннотация. На современном фармацевтическом рынке значительную долю занимают лекарственные средства растительного происхождения, в частности, препараты на основе стероидных сапонинов, выделенных из известного лекарственного растения *Tribulus Terrestris* (якорцы стелющиеся). Эти биологически активные соединения находят широкое применение в различных областях, включая медицину для лечения и профилактики широкого спектра заболеваний, фармацевтическую промышленность в качестве компонентов биологически активных добавок к пище (БАД), а также в индустрии косметологии. Одним из перспективных направлений в современной технологии разработки лекарственных препаратов является метод иммобилизации биологически активных молекул в структуру матрицы-носителя с целью формирования так называемых наномицелл, содержащих инкапсулированное действующее вещество. В качестве основы для создания подобных инновационных соединений может быть использован хитозан – биополимер природного происхождения. Хитозан, благодаря своей высокой биосовместимости с тканями организма, способности к биологическому разложению (биodeградации), нетоксичности и наличию катионных свойств, обладает значительным потенциалом в качестве материала-носителя для целенаправленной доставки лекарственных средств в организм. Результаты многочисленных научных исследований указывают на то, что включение лекарственного препарата в структуру носителя обеспечивает защиту активного компонента от деградации под воздействием факторов *in vivo* (внутри организма) и *in vitro* (вне организма), способствует повышению его терапевтической эффективности и сохранению биологической активности на длительный период времени. В работе проведено исследование кинетики сорбции стероидных сапонинов на хитозане. В качестве объекта исследования была выбрана суммарная фракция стероидных сапонинов, экстрагированных из лекарственного растения *Tribulus Terrestris*. В качестве сорбента использовался хитозан, произведенный компанией ООО «Биопрогресс». Кинетические кривые сорбции сапонины на хитозане получали методом ограниченного объема. Отобранные аликвоты анализировали на содержание сапонины методом УФ-спектрофотометрии. Установлено, что время наступления равновесия составляет в среднем около 30 минут. В ходе сорбции не наблюдается существенного изменения показателя кислотности (pH) раствора, что позволяет предположить отсутствие значимого ионного взаимодействия с протонированными аминогруппами, входящими в структуру хитозана. Для анализа кинетических параметров процесса сорбции были применены различные математические модели, включая диффузионную модель Бойда-Адамсона, модели кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также уравнение Вебера-Мориса, учитывающее влияние стадии внутренней диффузии на скорость поглощения целевого вещества. Сравнение результатов, полученных с использованием указанных моделей, показало, что кинетика сорбции сапонины на хитозане наиболее адекватно описывается уравнением псевдо-второго порядка, что подтверждается достаточно высокими значениями коэффициентов детерминации (R^2). Кроме того, было проведено исследование влияния температуры на характер изотерм



сорбции. Рассчитаны некоторые равновесные характеристики исследуемого процесса (энергия сорбционного процесса, его энтальпия и энтропия). Установлено, что поглощение сапонина из раствора сопровождается эндотермическим эффектом.

Ключевые слова: сапонин, хитозан, сорбция, кинетические кривые сорбции, модели сорбции, термодинамика сорбции.

Благодарности: работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2024-2026 годы, проект FZGU-2024-0009.

Для цитирования: Мироненко Н.В., Селеменев В.Ф., Ищенко У.С., Шкутина И.В., Крысанова Т.А., Сычев А.М. Кинетические и термодинамические параметры сорбции стероидного сапонина *Tribulus Terrestris* на природном биополимере – хитозане // Сорбционные и хроматографические процессы. 2025. Т. 25, № 3. С. 425-435. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13051>

Original article

Kinetic and thermodynamic parameters of sorption of steroid saponin *Tribulus Terrestris* on a natural biopolymer – chitosan

Natalya V. Mironenko^{1✉}, Vladimir F. Selemenov¹, Ulyana S. Ishchenko¹,
Irina V. Shkutina², Tatyana A. Krysanova¹, Alexander M. Sychev¹

¹Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, natashamir@yandex.ru[✉]

²St. Petersburg State Pediatric Medical University, Saint Petersburg, Russian Federation

Abstract. In the modern pharmaceutical market, herbal medicines occupy a significant share, in particular, preparations based on steroid saponins isolated from the well-known medicinal plant *Tribulus Terrestris* (creeping anchors). These biologically active compounds are widely used in various fields, including medicine for the treatment and prevention of a wide range of diseases, the pharmaceutical industry as components of biologically active food additives (dietary supplements), as well as in the cosmetology industry. One of the promising areas in modern drug development technology is the method of immobilization of biologically active molecules in the structure of a carrier matrix in order to form so-called nanomicelles containing an encapsulated active ingredient. Chitosan, a natural biopolymer, can be used as a basis for creating such innovative compounds. Chitosan, due to its high biocompatibility with body tissues, its ability to biodegrade (biodegradability), its non-toxicity, and its cationic properties, has significant potential as a carrier material for targeted drug delivery in the body. Numerous scientific studies have shown that incorporating a drug into a carrier structure protects the active ingredient from degradation under in vivo (within the body) and in vitro (outside the body) conditions, enhancing its therapeutic efficacy and preserving its biological activity for an extended period. The work carried out a study of the kinetics of sorption of steroid saponins on chitosan. The total fraction of steroid saponins extracted from the medicinal plant *Tribulus Terrestris* was chosen as the object of research. Chitosan produced by the company LLC Bioprogress was used as a sorbent. Kinetic curves of sorption of saponin on chitosan were obtained by the limited volume method. Selected aliquots were analyzed for the content of saponin by UV spectrophotometry. It was found that the time of equilibrium is on average about 30 minutes. During the sorption process, there is no significant change in the acidity (pH) of the solution, which suggests that there is no significant ionic interaction with the protonated amino groups in the chitosan structure. Various mathematical models were used to analyze the kinetic parameters of the sorption process, including the Boyd-Adams diffusion model, pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic equation models, and the Weber-Morris equation, which takes into account the influence of the internal diffusion stage on the absorption rate of the target substance. A comparison of the results obtained using these models showed that the kinetics of saponin sorption on chitosan is most adequately described by a pseudo-second-order equation, which is confirmed by sufficiently high values of the determination coefficients (R^2). In addition, the influence of temperature on the nature of the sorption isotherms was studied. Some equilibrium characteristics of the studied process (the energy of the sorption process, its enthalpy, and entropy) were calculated. It was found that the absorption of saponin from a solution is accompanied by an endothermic effect.

Keywords: saponin, chitosan, sorption, kinetic curves of sorption, sorption models, thermodynamics of sorption.

Acknowledgments: the work was carried out with the support of the Ministry of Science and Higher Education of the Russian Federation within the framework of the state assignment to universities in the field of scientific activity for 2024-2026, project FZGU-2024-0009.

For citation: Mironenko N.V., Selemenov V.F., Ishchenko U.S., Shkutina I.V., Krysanova T.A., Sychev A.M. Kinetic and thermodynamic parameters of sorption of steroid saponin *Tribulus Terrestris* on a natural biopolymer – chitosan. *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*. 2025. 25(3): 425-435. (In Russ.). <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2025.25/13051>

Введение

Из всех групп гликозидов в медицинской практике наибольшее распространение получили стероидные сапонины. Ограниченность применения этих соединений обусловлена их высокой гемолитической активностью и сильным раздражающим действием на слизистые оболочки глаз, носа, полости рта [1]. С целью инкапсуляции биологически активных веществ (БАВ) как способа пролонгации терапевтического эффекта и снижения токсических свойств могут быть использованы биополимеры природного происхождения, такие как хитозан, лигнин, целлюлоза и другие [2]. Эти материалы обладают высокой биосовместимостью, способностью к биоразложению и нетоксичны по своей природе. В частности, хитозан, представляющий собой универсальный биополимер из семейства аминогликопиранов, является единственным катионным полисахаридом, получаемым из природного сырья. В настоящее время он активно исследуется в качестве перспективного материала для применения в биомедицине и фармацевтике. Уникальная способность хитозана к формированию большого количества водородных связей позволяет ему эффективно связывать широкий спектр органических веществ, растворимых в воде, а эффект «молекулярного сита» и гидрофобные

взаимодействия обеспечивают его взаимодействие с предельными углеводородами и липидами.

Целью работы является исследование кинетики и термодинамики сорбции стероидных сапонинов на хитозане. Полученные результаты могут быть использованы для концентрирования гликозидных веществ на природных сорбентах, дальнейшего исследования закономерностей поглощения тритерпеновых и стероидных сапонинов на сорбентах различной природы, а также для установления механизма взаимодействий в системах с участием веществ подобной структуры.

Экспериментальная часть

В качестве объекта исследования была выбрана суммарная фракция стероидных сапонинов, экстрагированных из растительного сырья – лекарственного растения *Tribulus Terrestris*. Анализ исследуемой фракции методом тонкослойной хроматографии (подвижная фаза: бутанол – уксусная кислота – вода в соотношении 4:1:5, детектирующий реагент – 10% спиртовой раствор фосфорно-молибденовой кислоты) показал, что основным её компонентом является протодиосцин. Также были идентифицированы зоны диосцина и диосгенина (агликона) [3].

Структурные формулы указанных соединений приведены на рис. 1. Физико-

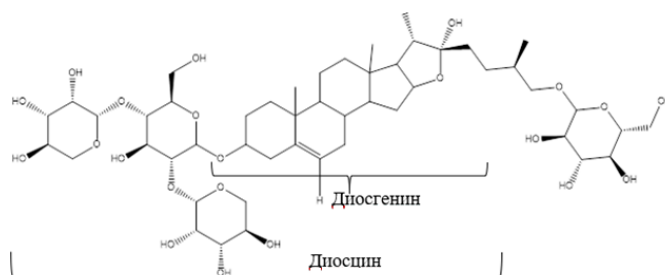


Рис.1. Структурная формула протодиосцина ($C_{49}H_{80}O_{22}$, $M = 1020.51$ г/моль), его структурных фрагментов – диосцина, диосгенина

Fig.1. The structural formula of protodioscine ($C_{49}H_{80}O_{22}$, $M = 1020.51$ g/mol), its structural fragments – dioscin, diosgenin.

Таблица 1. Физико-химические свойства сапонины протодиосцина (*Tribulus Terrestris*)
Table 1. Physico-chemical properties of protodioscine saponin (*Tribulus Terrestris*)

Свойства	Сапонин <i>Tribulus Terrestris</i> (протодиосцин)
Молекулярная масса, г/моль	1020
Плотность, г/см ³	1.015-1.020
Растворимость, мг/см ³	22
pK _a	12.79, 17.43, 20.69, 13.08, 14.97, 14.97, 12.89, 19.15, 13.29, 17.21, 19.34, 17.24, 13.27
pH 0.01% водного раствора	5.1±0.1
Критическая концентрация мицеллообразования, мг/см ³	0.20-0.40

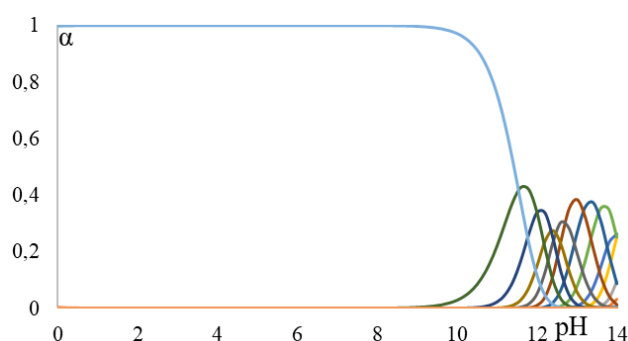


Рис. 2. Диаграмма состояния стероидного сапонины – протодиосцина.
Fig. 2. Diagram of the state of steroid saponin – protodioscine.

химические характеристики основного компонента – протодиосцина, рассчитанные в программе ChemBioOffice3D (версия 20.1.1), приведены в табл. 1. Критическая концентрация мицеллообразования стероидных сапонинов в водном растворе была определена вискозиметрическим методом [4, 5].

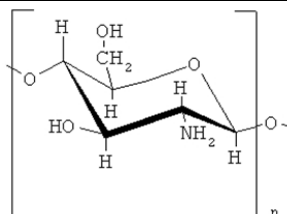
В состав углеводных цепочек протодиосцина входят гидроксильные группы, которые диссоциируют в области pH>9 (расчет диаграммы состояния сапонинов проведен в программе MarvinSketch (версия 23.3)) (рис. 2, табл. 1). В рабочей области значений pH (pH=3-8) протодиосцин существует преимущественно в молекулярной форме.

В качестве сорбента применялся хитозан (производство – ООО «Биопрогресс», г. Санкт-Петербург), основные характеристики которого представлены в табл. 2. Молекула хитозана содержит аминогруппы -NH₂, которые протонируются в кислой среде и приобретают положительный заряд (рис. 3).

Для получения кинетических кривых сорбции сапонины из водного раствора использовался метод ограниченного объема [6]. Навески воздушно-сухого хитозана массой 1.0000±0.0002 г помещались в конические колбы с притертой крышкой, в которые добавляли от 1.00 до 2.00 дм³ раствора сапонины с концентрацией в диапазоне от 0.02 до 0.40 ммоль/дм³. На анализ отбирали раствор через определенные промежутки времени от момента начала опыта. Содержание сапонины в отобранных аликвотах определяли методом УФ-спектрофотометрии при длине волны λ=268 нм на спектрофотометре СФ-1200 [7]. Уравнение градуировочного графика $A = 7.763C - 0.031$, где A – оптическая плотность, C – концентрация сапонины в растворе, мг/см³. Стандартное отклонение для градуировочного графика не превышает значение 0.03, относительная ошибка составила 5.45%, множественный коэффициент детерминации – 0.99.

Таблица 2. Физико-химические характеристики хитозана

Table 2. Physico-chemical characteristics of chitosan

Структурная формула	
Средняя молекулярная масса, кДа	250-300
Удельная поверхность, м ² /г	9
Диаметр пор, нм	10-50
Размер зерна, мкм	100-200
Степень деацетилирования, %	89.6
Влажность, %	8.7

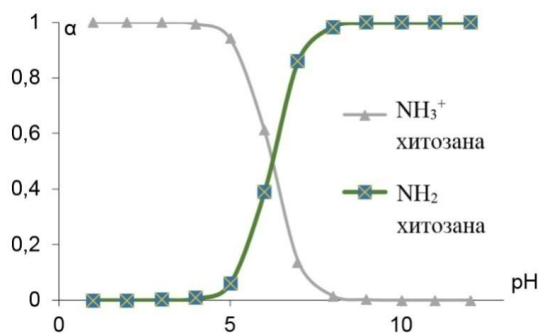


Рис. 3. Диаграмма распределения молекулярной и ионной форм хитозана.

Fig. 3. Diagram of the distribution of the molecular and ionic forms of chitosan

Рабочий диапазон концентраций – 0.01-0.13 мг/см³.

Процесс считался завершенным, если с течением времени содержание вещества в жидкой фазе не изменялось. Уменьшение объема испытуемого раствора составило не более 8.4% по отношению к исходному объему рабочего раствора (1.00-2.00 дм³). Такое изменение объема практически не оказывает влияния на скорость сорбции сапонины.

Сорбционное равновесие в системе «сапонин – хитозан» изучали при температурах 298±2, 344±2 К в статических условиях методом переменных концентраций. Навески сорбента массой 0.0500±0.0002 г в воздушно-сухом состоянии помещали в конические колбы с притертой крышкой, в которые добавляли растворы сапонины объемом 200 см³ с концентрацией в диапазоне от 0.02 до

14.00 ммоль/дм³. Содержимое колб перемешивали до достижения состояния равновесия в системе. Затем пробы отбирали и анализировали на содержание сапонины спектрофотометрическим методом по методике, описанной выше.

Обсуждение результатов

Кинетические кривые сорбции сапонины представлены на рисунке 4, из которых видно, что время наступления равновесия (выхода на плато) составляет около 25 минут при сорбции из раствора с концентрацией 2.06·10⁻² ммоль/дм³ и 40 минут – при сорбции из растворов остальных концентраций [8]. Согласно рис. 5 показатель кислотности анализируемых растворов гликозида незначительно возрастает в начальные моменты времени, что может свидетельствовать о протонизации аминогруппы хитозана, а затем

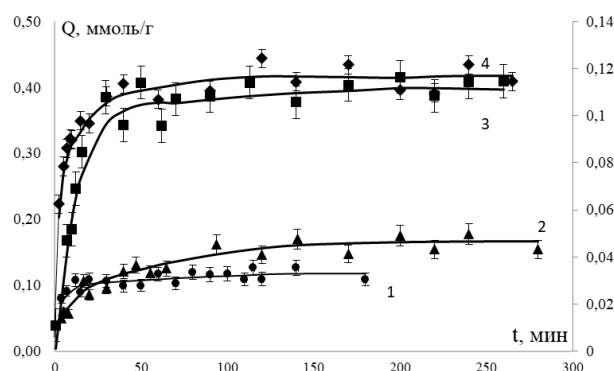


Рис. 4. Кинетические кривые сорбции сапони́на на хитозане из растворов с концентрациями: 1 – $2.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³ (правая ось); 2 – $5.13 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³; 3 – $1.07 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³; 4 – $4.05 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³.

Fig. 4. Kinetic curves of saponin sorption on chitosan from solutions with concentrations of: 1 – $2.06 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³ (right axis); 2 – $5.13 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³; 3 – $1.07 \cdot 10^{-1}$ mmol/dm³; 4 – $4.05 \cdot 10^{-1}$ mmol/dm³.

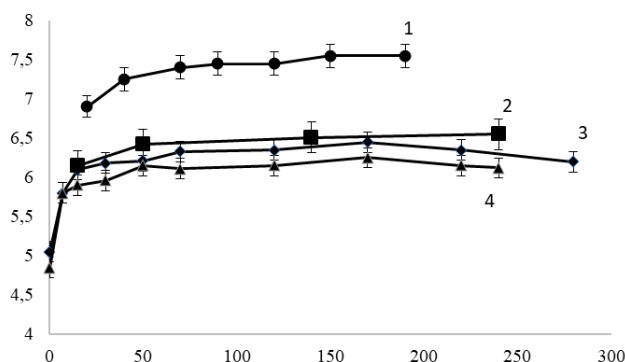


Рис. 5. Изменение pH в ходе сорбции сапони́на: 1 – 0 ммоль/дм³ (холостой раствор); 2 – $2.06 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³; 3 – $5.13 \cdot 10^{-2}$ ммоль/дм³; 4 – $1.07 \cdot 10^{-1}$ ммоль/дм³.

Fig. 5. pH change during saponin sorption: 1 – 0 mmol/dm³ (blank solution); 2 – $2.06 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³; 3 – $5.13 \cdot 10^{-2}$ mmol/dm³; 4 – $1.07 \cdot 10^{-1}$ mmol/dm³.

остается неизменным. Поскольку исследуемая группа сапони́нов является неэлектролитами (рис. 2), можно полагать, что их сорбционное поглощение хитозаном обусловлено, прежде всего, слабыми межмолекулярными взаимодействиями неионной природы [9].

На кинетические параметры сорбционного процесса большее влияние оказывают диффузионные (транспортные) процессы, чем стадия адсорбции. Поэтому наиболее распространенной моделью для их описания является диффузионная модель Бойда-Адамсона [10]. В классическом варианте для расчета коэффициентов внутренней диффузии применяют уравнение Патерсона в модификации Бойда [10]:

$$F_i = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum \frac{1}{n^2} \exp(-\pi^2 n F_{0i}), \quad (1)$$

где F_i – степень заполнения сорбционной емкости, F_{0i} – безразмерное время или критерий Фурье ($F_{0i} = \frac{\bar{D}\tau_i}{r^2}$), τ_i – время достижения величины F_i , r – радиус гранул сорбента, см, \bar{D} – коэффициент внутренней диффузии, см²/сек. При расчетах чаще применяют уравнение, соответствующее уравнению (1) [11]:

$$Bt_i = -2F_i Lg(1 - F_i), B = \frac{\pi^2 \bar{D}}{r^2} \quad (2)$$

где t – время, сек, r – радиус частицы, см.

Для установления лимитирующей стадии поглощения проводился графический анализ кинетических кривых сорбции с применением уравнений Бойда-Адамсона. В таблице 3 представлены параметры линейных зависимостей F от \sqrt{t}

Таблица 3. Параметры линейных зависимостей F от \sqrt{t} и $-\ln(1-F)$

Table 3. Parameters of linear dependences F on \sqrt{t} and $-\ln(1-F)$

С, ммоль/дм ³	Зависимость F от \sqrt{t}		Зависимость $-\ln(1-F)$	
	Уравнение прямой	Коэффициент детерминации R^2	Уравнение прямой	Коэффициент детерминации R^2
$2.06 \cdot 10^{-2}$	$y = 0.029x + 0.692$	0.85	$y = 0.008x + 1.519$	0.68
$5.13 \cdot 10^{-2}$	$y = 0.068x + 0.263$	0.94	$y = 0.013x + 0.871$	0.72
$1.07 \cdot 10^{-1}$	$y = 0.119x + 0.079$	0.89	$y = 0.007x + 0.664$	0.82

Таблица 4. Величины коэффициентов внутренней диффузии, рассчитанные по уравнению (3)

Table 4. The values of the internal diffusion coefficients calculated by equation (3)

Концентрация сапонины, ммоль/дм ³	$D_{\text{расч}}, \text{см}^2/\text{с}$
$2.06 \cdot 10^{-2}$	$3.95 \cdot 10^{-10}$
$5.13 \cdot 10^{-2}$	$3.04 \cdot 10^{-10}$
$1.07 \cdot 10^{-1}$	$2.80 \cdot 10^{-11}$
$4.05 \cdot 10^{-1}$	$1.03 \cdot 10^{-11}$

и $-\ln(1-F)$ относительно концентрации внешнего раствора. Значения коэффициентов детерминации R^2 прямых в координатах F от \sqrt{t} больше коэффициентов детерминации прямых в координатах $-\ln(1-F)$ от t , что свидетельствует о превалировании внутридиффузионного лимитирования сорбционного процесса.

Уравнения (2, 3) обычно используются при расчете коэффициентов диффузии для каждого значения F с высокой точностью при $F=0.05-0.95$, погрешность усреднения по всей кривой при этом не превышает 10-18%:

$$\bar{D} = \frac{-r^2 F \lg(1-F)}{\pi^2 t} \quad (3)$$

Рассчитанные значения коэффициентов диффузии приведены в табл. 4. Следует отметить, что порядок получаемых величин ($10^{-10}-10^{-11}$), а также их изменение с концентрацией внешнего раствора сопоставимы с результатами, полученными при сорбции тритерпеновых сапонинов на полимерных синтетических и природных сорбентах [12, 13]. При увеличении концентрации сапонины в растворе пропорционально возрастает его содержание в порах сорбента, и их объем уменьшается. Это приводит к затруднению массопереноса и уменьшению величин коэффициентов диффузии.

В связи со сложностью количественного описания диффузионных процессов

с использованием простых моделей, также целесообразно проанализировать возможности использования широко распространенных моделей, которые описывают процессы массопереноса с помощью формальных уравнений, применяемых в химической кинетике. Для описания подобных взаимодействий могут быть применены модели кинетических уравнений псевдо-первого порядка [14], псевдо-второго порядка [15], а также уравнение Вебера-Мориса [16], учитывающее влияние стадии внутренней диффузии на скорость поглощения вещества. В работах [17,18] для описания кинетических закономерностей адсорбции ионов на различных сорбентах широко используется уравнение Лагергрена для реакций псевдо-первого [14], а также псевдо-второго порядков [15], которые в линейной форме представлены уравнениями (4) и (5), соответственно:

$$\lg(Q_{\infty} - Q) = \lg Q_{\infty} - \frac{Kt}{2.303}, \quad (4)$$

$$\frac{t}{Q} = \frac{1}{kQ_{\infty}^2} + \frac{1}{Q_{\infty}} t, \quad (5)$$

где Q_{∞} – максимальное значение величины адсорбции, ммоль/г; Q – величина адсорбции (ммоль/г) при времени t (с), K – константа скорости адсорбции, с⁻¹; k – константа скорости адсорбции, г/ммоль·с.

Из зависимостей $t/Q - t$, представляющих собой прямые линии, могут быть

Таблица 5. Параметры кинетических моделей сорбции сапонина на хитозане

Table 5. Parameters of kinetic models of saponin sorption on chitosan

C, ммоль/дм ³	Модель псевдо-первого порядка		Модель псевдо-второго порядка		Q _∞ экспер, ммоль/г
	K, с ⁻¹	Q _∞ расчет, ммоль/г	k, г/ммоль·с	Q _∞ расчет, ммоль/г	
2.06·10 ⁻²	4.61·10 ⁻⁴	9.68·10 ⁻³	1.22·10 ⁻¹	3.36·10 ⁻²	3.29·10 ⁻²
5.13·10 ⁻²	4.61·10 ⁻⁴	3.54·10 ⁻²	1.94·10 ⁻²	4.98·10 ⁻²	4.63·10 ⁻²
1.07·10 ⁻¹	1.15·10 ⁻³	1.05·10 ⁻¹	1.78·10 ⁻²	1.16·10 ⁻¹	1.13·10 ⁻¹
4.05·10 ⁻¹	4.61·10 ⁻⁴	1.06·10 ⁻¹	1.21·10 ⁻²	4.24·10 ⁻¹	4.18·10 ⁻¹

Таблица 6. Параметры уравнений псевдо-первого, псевдо-второго порядков и модифицированной модели Вебера-Мориса

Table 6. Parameters of the pseudo-first, pseudo-second order equations and the modified Weber-Maurice model

C, ммоль/ дм ³	Модель псевдо-пер- вого порядка		Модель псевдо-вто- рого порядка		Модель Вебера-Мориса	
	Уравнение прямой	R ²	Уравнение прямой	R ²	Уравнение прямой	R ²
2.06·10 ⁻²	y = -0.0002x - 2.0138	0.942	y = 29.775x + 7285	0.999	y = 0.0001x + 0.0232	0.829
5.13·10 ⁻²	y = -0.0002x - 1.4515	0.986	y = 20.066x + 20744	0.999	y = 0.0003x + 0.0155	0.885
1.07·10 ⁻¹	y = -0.0005x - 0.9775	0.977	y = 8.641x + 4181	0.999	y = 0.0007x + 0.0462	0.639
4.05·10 ⁻¹	y = -0.0002x - 0.9751	0.857	y = 2.360x + 461	1.00	y = 0.0014x + 0.2785	0.720

определены значения Q_{∞} и k . Экспериментальные данные были проанализированы с использованием уравнений (4, 5) реакций псевдо-первого и псевдо-второго порядков. Результаты представлены в табл. 5.

Был проведен анализ кинетических кривых в рамках модели Вебера – Мориса [16], устанавливающей влияние стадии внутренней диффузии на скорость поглощения вещества:

$$Q_{\infty} = k_{id} \cdot \sqrt{t} + c \quad (6)$$

где k_{id} – константа скорости внутренней диффузии, ммоль/г·с^{0.5}, c – параметр, характеризующий влияние пограничного слоя на скорость сорбции. Параметры уравнений псевдо-первого порядка, псевдо-второго порядка и модифицированной модели Вебера-Мориса представлены в таблице 6.

Сравнение результатов, полученных при использовании различных уравнений

для описания кинетики сорбции сапонина в исследуемых системах, показывает, что наиболее точное описание кинетики сорбции сапонина на хитозане в координатах $t/Q - t$ достигается с использованием уравнения (5), что подтверждается достаточно высокими значениями коэффициентов детерминации R^2 (табл. 6). Сравнение экспериментальных значений со значениями Q_{∞} , рассчитанными с использованием моделей псевдо-первого и псевдо-второго порядков, свидетельствует о том, что во всех случаях модель псевдо-второго порядка обеспечивает лучшее соответствие с экспериментальными результатами.

Анализ полученных результатов показывает, что для описания сорбции сапонинов на хитозане применимы модели Бойда-Адамсона и кинетики псевдо-второго порядка с некоторым предпочтением модели псевдо-второго порядка, что

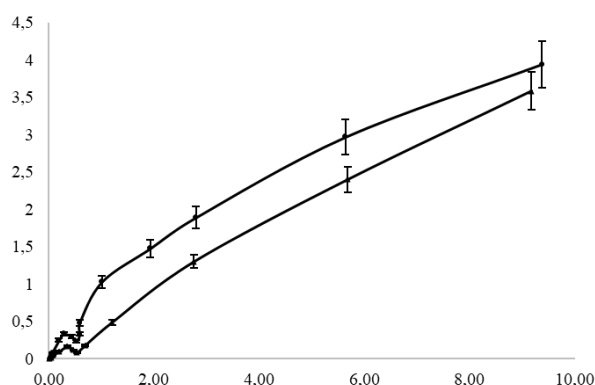


Рис. 6. Изотермы сорбции сапони́на на хитозане при температурах: 1– 298 К, 2– 344 К
Fig. 6. Isotherms of saponin sorption on chitosan at temperatures: 1– 298 K, 2– 344 K

Таблица 7. Термодинамические характеристики сорбции в системе «водный раствор сапони́на – хитозан»

Table 7. Thermodynamic characteristics of sorption in the "saponin – chitosan aqueous solution" system

ΔH , кДж/моль	ΔG , кДж/моль	$T \cdot \Delta S$, кДж/моль
-25.5	-10.6	14.9

может указывать на то, что в общую скорость процесса вносит вклад как внутренняя диффузия, так и стадия химического взаимодействия сапони́нов с поверхностью хитозана за счет гидрофобных и водородных связей с образованием ассоциатов.

На рис. 6. представлены изотермы сорбции сапони́на *Tribulus Terrestris* на хитозане при 298 и 344 К. На изотермах наблюдаются локальные минимумы, свидетельствующие о преобладании процесса ассоциации в растворе над сорбцией на поверхности сорбента. Как видно из рисунка, с увеличением температуры сорбционный параметр уменьшается с сохранением местоположения минимумов. Таким образом, при повышении температуры преобладающим процессом является ассоциация молекул сапони́на в растворе [19].

По полученным данным проведен расчет кажущейся энергии сорбции сапони́на, энтальпии и энтропии сорбционного процесса [20]:

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad (7)$$

$$\Delta H = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \left(\frac{K_{L2}}{K_{L1}} \right) \quad (8)$$

$$\Delta S = \frac{\Delta H - \Delta G}{T} \quad (9)$$

где K_{L1} и K_{L2} – константы сорбционного равновесия при температурах системы T_1 и T_2 соответственно, К; $R=8.31$ Дж/(моль·К) – универсальная газовая постоянная. Полученные термодинамические характеристики сорбции сапони́на на хитозане представлены в табл. 7. Сорбция сапони́на хитозаном сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, свидетельствующим о самопроизвольности процесса. Рассчитанное значение величины ΔG подтверждает физический характер адсорбции ($-\Delta G = 4-20$ кДж/моль), когда слабо адсорбирующиеся молекулы воды вытесняются из адсорбционного слоя сильно адсорбирующимися молекулами ПАВ, а неполярные части молекул сапони́на взаимодействуют с поверхностью хитозана. Наблюдается возрастание энтропии, и вклад энтропийного фактора определяет свободную энергию процесса. Поглощение сапони́на приводит к нарушению упорядоченности системы за счет разрушения водородных связей, образуемых гидроксильными группами в структуре хитозана с молекулами растворителя, также разрушением гидратной

оболочки молекулы сапонины при вхождении в поры сорбента.

Заключение

В работе рассмотрена кинетика сорбции стероидных сапонинов хитозаном. Выполнены расчеты кинетических параметров с использованием диффузионной модели Бойда-Адамсона, моделей кинетических уравнений псевдо-первого и псевдо-второго порядков, а также уравнения Вебера-Мориса. Установлено, что кинетика сорбции лучше всего описывается моделью псевдо-второго порядка. Показано, что при увеличении темпера-

туры сорбционный параметр уменьшается. Рассчитаны термодинамические параметры сорбции. Сорбция сапонины хитозаном сопровождается уменьшением свободной энергии Гиббса, свидетельствующим о самопроизвольности процесса. Рассчитанное значение величины ΔG подтверждает физический характер адсорбции.

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет известных финансовых конфликтов интересов или личных отношений, которые могли бы повлиять на работу, представленную в этой статье.

Список литературы/References

1. Roner M., Sprayberry J., Spinks M., Dhanji S. Antiviral activity obtained from aqueous extracts of the Chilean soapbark tree (*Quillaja saponaria* Molina). *Journal of General Virology*. 2007;88: 275-285. <https://doi.org/10.1099/vir.0.82321-0>
2. Kuznecov V.A. Slivkin A.I., Lapenko V.L., Bolgov A.A. Hitozan i dezoksikrahmal v kachestve polimernyh matric dlja immobilizacii biologicheski aktivnyh komponentov. *Vestnik MITHT*. 2009; 3: 97-102. (In Russ.)
3. Tomova M., Panova D. Steroid saponins. Isolation of diosgenin from *Tribulus Terrestris* L. *Journal of Farmatsiya*. 1965; 15: 211-214. (In Russ.)
4. Shestakov A.C. Vysokomolekuljarnye soedinenija. Uchebno-metodicheskoe posobie dlja vuzov. Voronezh: Izd-vo Voronezh. universiteta, 2015, 35 p. (In Russ.)
5. Verezhnikov V.N., Germash I.I., Krysin M.Ju. Kolloidnaja himija poverhnostno-aktivnyh veshhestv. SPb.: Iz-vo «Lan», 2015, 304 p. (In Russ.)
6. Selemenov V.F., Slavinskaja G.V., Hohlov V.Ju., Chikin G.A. Praktikum po ionnomu obmenu. Voronezh: Izd-vo Voronezh. un-ta, 1999, 173 p. (In Russ.)
7. Karpov S.I., Butyrskaja E.V., Belanova N.A., Selemenov V.F., Shaposhnik V.A. Spektroskopicheskie metody analiza.

Metodicheskoe posobie. Voronezh: Izd-vo Voronezh. un-ta, 2019, 50 p. (In Russ.)

8. Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemenov V.F. Kineticheskie i ravnovesnye harakteristiki sorbcii saponina *Quillaja Saponaria* Molina na hitozane. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2016; 90(12): 1870-1875. <https://doi.org/10.7868/S0044453716120219> (In Russ.)

9. Mironenko N.V., Selemenov V.F., Ishchenko U.S., Shkutina I.V. Ravnovesie sorbcii steroidnyh saponinov *Tribulus Terrestris* na prirodnom polimernom sorbente – hitozane. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*. 2023; 23(4): 667-680. <https://doi.org/10.17308/sorp-chrom.2023.23/11573> (In Russ.)

10. Lejkin Ju.A. Kinetika sorbcii anionnyh kompleksov rtuti (II) na ionitah AV-17 i ANKS. *Zhurnal Fizicheskoy himii*. 1997; 71(2): 321. (In Russ.)

11. Znamenskij Ju.P. Approksimirujushhee vyrazhenie dlja reshenija uravnenija diffuzii v shar. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 1993; 67(9): 1924. (In Russ.)

12. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Mihina I.A., Selemenov V.F. Kinetika sorbcii saponina i oleanolovoj kisloty na anionite AV-17-2P. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protssy*. 2008; 8(3): 513-520. (In Russ.)



13. Mironenko N.V., Brezhneva T.A., Selemenev V.F. Kinetika sorbcii triterpenovogo saponina sverhshchym polistirolo. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2013; 87(3): 387-390. <https://doi.org/10.7868/S0044453713030187> (In Russ.)
14. Lagergren S., Sven K. About the Theory of So-Called Adsorption of Soluble Substances. *Vetenskapsakad Handlingar*. 1898; 24(4): 1-39.
15. Ho Y.S., McKay G. Pseudo-Second Order Model for Sorption Processes. *Process Biochem*. 1999; 34: 451-465. [https://doi.org/10.1016/S0032-9592\(98\)00112-5](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(98)00112-5)
16. Weber J.G., Asce J.M., Morris J.C. Kinetics of Adsorption on Carbon from Solutions. *Journal of the Sanitary Engineering Division, American Society of Civil Engineers*. 1963; 89: 31-59.
17. Sveshnikova D.A., Kunzhueva K.G., Ataev D.R. Sorbcija ionov rubidija iz vodnyh rastvorov aktivirovannymi ugljami. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2012; 12(3): 270-279. (In Russ.)
18. Sveshnikova D.A., Hamizov R.H., Ataev M.B., Amirov A.M., Rabadanov K.Sh., Ramazanov A.Sh. Issledovanie zakononostej jelektrosorbcii ionov cezija aktivirovannym ugljem DAK. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2016; 16(3): 270-280. (In Russ.)
19. Lisitsyna S.A., Khohlova O.N., Khohlov V.Yu. Vlijanie temperatury na neobmennuju sorbciju aromatcheskih aminokislot anionoobmennikom AV-17-8. *Sorbtsionnye i Khromatograficheskie Protsessy*. 2023; 23(4): 681-690. <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2023.23/11575> (In Russ.)
20. Sushkova A.A., Sholohova A.Ju., Eliseeva T.V., Voronyuk I.V. Fiziko-himicheskie osobennosti sorbcii 4-gidroksi-3 metoksibenzal'degida aktivirovannym ugljem NORIT GAC-1240w v staticheskih uslovijah. *Zhurnal fizicheskoy himii*. 2021; 95(9): 1408-1413 <https://doi.org/10.31857/S0044453721090259> (In Russ.)

Информация об авторах / Information about the authors

Н.В. Мироненко – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия, natashamir@yandex.ru

В.Ф. Селемев – д.х.н., профессор-консультант кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

У.С. Ищенко – магистрант 2 года обучения кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

И.В. Шкутина – к.б.н., доцент кафедры общей и медицинской химии, Санкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия

Т.А. Крысанова – к.х.н., доцент кафедры аналитической химии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

А.С. Сычев – Науч. сотр. Лаборатории зеленой химии и биотехнологии Воронежского государственного университета, Воронеж, Россия

N.V. Mironenko – PhD, Assistant of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation, natashamir@yandex.ru

V.F. Selemenev – Doctor of Chemical Sciences, Professor-Consultant of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

U.S. Ishchenko – 2-year Master's student of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

I.V. Shkutina – PhD, Associate Professor of the Department of General and Medical Chemistry, St. Petersburg State Pediatric Medical University, St. Petersburg, Russian Federation

T.A. Krysanova – PhD, Assistant of the Department of Analytical Chemistry of Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

A.M. Sychev – Associate Professor, Ph.D., Associate Professor, Department of Information Systems, Voronezh State University, Voronezh, Russian Federation

Статья поступила в редакцию 30.05.2025; одобрена после рецензирования 30.06.2025; принята к публикации 06.07.2025.

The article was submitted 30.05.2025; approved after reviewing 30.06.2025; accepted for publication 06.07.2025.