

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ ЯВЛЕНИЙ В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ПОЛИСАХАРИДОВ, ВЫДЕЛЕННЫХ ИЗ СЕМЯН ЛЬНА

¹Степанова Н.Н., ¹Степанова Э.Ф., ¹Боровский Б.В., ¹Мыкоц Л.П., ¹Сысоева Т.Н.,
¹Щербакова Л.И.

¹Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск, Россия (357532 Ставропольский край, г. Пятигорск, пр.Калинина,11), e-mail: boryusikxxl@rambler.ru

Изучена поверхностная активность водорастворимых полисахаридов, выделенных из семян льна. Для определения поверхностного натяжения использовали прибор П.А. Ребиндера, метод наибольшего давления при проскакивании пузырьков воздуха в раствор и растворитель. Определены основные параметры адсорбционного слоя при адсорбции поверхностно-активных веществ (ПАВ) на границе раздела фаз «газ-жидкость» (поверхностный избыток, площадь, длина, и объем молекулы в адсорбционном слое). Выявлено соответствие экспериментальных значений поверхностного натяжения водных растворов ПС и значений, рассчитанных по уравнению Б.И. Шишковского. Определена идентичность величин удельной адсорбции водорастворимых полисахаридов полученных из семян льна, рассчитанных по уравнениям Д.У. Гиббса и И. Ленгмюра, что показывает применимость мономолекулярной теории адсорбции. Полученные результаты могут быть использованы в фармацевтической промышленности.

Ключевые слова: поверхностно-активные вещества, экстракция, адсорбция, семена льна, полисахариды.

INVESTIGATION OF SURFACE PHENOMENA IN LIQUID SOLUTIONS OF POLYSACCHARIDES, EXTRACTED FROM FLAX SEEDS

¹Stepanova N.N., ¹Stepanova E.F., ¹Borovskiy B.V., ¹Mykots L.P., ¹Sysoeva T.N.,
¹Scherbakova L.I.

¹Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute, a branch of the Volgograd State Medical University, Pyatigorsk, Russia (357500, Pyatigorsk, Kalinina,11), boryusikxxl@rambler.ru

Studied the surface activity of water-soluble polysaccharides extracted from flax seeds. To determine the surface tension using the device P.A. Rebinder method overshoot at maximum pressure of air bubbles in a solution and the solvent. The main parameters of the adsorption layer in the adsorption of surface active agents (surfactants) interfacial "gas-liquid" (surface excess, area, length, and volume of the molecules in the adsorption layer). Revealed agreement between the experimental values of the surface tension of water solutions of the SS and the values calculated by the equation B.I. Shishkovskiy. Determine the identity of the specific adsorption of water-soluble polysaccharides derived from flax seed, calculated from the equation D.U. Gibbs and I. Langmuir, showing the applicability of the theory of monomolecular adsorption. The results can be used in the pharmaceutical industry.

Keywords: surfactants, extraction, adsorption, linseed polysaccharides.

Данные о свойствах растворов поверхностно-активных веществ (ПАВ) представляют определенный интерес для биологии, что связано со способностью ПАВ адсорбироваться на границах раздела и тем самым, в соответствии с законами кинетики, во много раз увеличивать скорость процессов в биологических системах.

Важнейшей адсорбционной характеристикой веществ, определяющей многие их свойства и области применения, является поверхностная активность. Природные ПАВ имеют преимущества, так как зачастую сами выполняют роль лекарственных средств или БАД и не обладают токсичностью.

Цель наших исследований – изучение поверхностной активности водорастворимых полисахаридов, выделенных из семян льна, определение параметров адсорбционного слоя при адсорбции ПАВ на границе раздела «газ-жидкость».

Материалы и методы

Выделение полисахаридов (ПС) семян льна проводили по методу Н.К.Кочеткова и M.Sinnera [4, 6]. Для определения поверхностного натяжения использовали прибор Ребиндера метод наибольшего давления при проскакивании пузырьков воздуха в раствор и растворитель [2].

Экспериментальная часть

Сырье экстрагировали водой при комнатной температуре и постоянном перемешивании в течении 12 часов (соотношение сырья и экстрагента - 1:15). Полученное извлечение фильтровали, полисахариды из фильтрата осаждали двойным объемом 95% спирта этилового. Водно-спиртовую смесь центрифугировали в течение 15 минут при частоте вращения 3000 об/мин. Осадок переносили в выпарительную чашку и высушивали в термостате при температуре 40°C до постоянной массы.

Для изучения поверхностноактивных свойств ПС готовили серию водных растворов ПС в области концентраций 0,01-0,5% и измеряли с использованием прибора Ребиндера наибольшее давление при проскакивании пузырьков воздуха в раствор и растворитель [1,2].

Результаты и их обсуждение

Расчет величины поверхностного натяжения растворов

Расчет величины поверхностного натяжения растворов при температуре опыта (20°C) проводили по уравнению:

$$\sigma_x = \frac{\sigma_0 \cdot h_x}{h_0},$$

где σ_x и σ_0 – поверхностное натяжение при 20°C раствора ПС и воды ($\sigma_0 = 72,75 \cdot 10^{-3}$ Н/м); h_x , h_0 – давление пузырьков воздуха для исследуемого раствора и воды [4].

Такой вид уравнения справедлив при условии равенства плотностей воды и разбавленных водных растворов ПС. Результаты эксперимента приведены в таблице 1.

Таблица 1

Поверхностное натяжение водных растворов ПС в зависимости от концентрации

$C, \%$	$C \cdot 10^4, \text{ моль/м}^3$	$h, \text{ мм ст.ж.}$	$\sigma \cdot 10^3, \text{ Н/м}$
H ₂ O	0	69	72,75
0,0096	2,14	66	69,58
0,0190	4,28	62	65,37
0,0385	8,56	61	64,31

0,0770	17,12	55	57,99
0,1540	34,24	52,5	55,35

По экспериментальным данным построена изотерма поверхностного натяжения $\sigma = f(C)$ (рисунок 1).

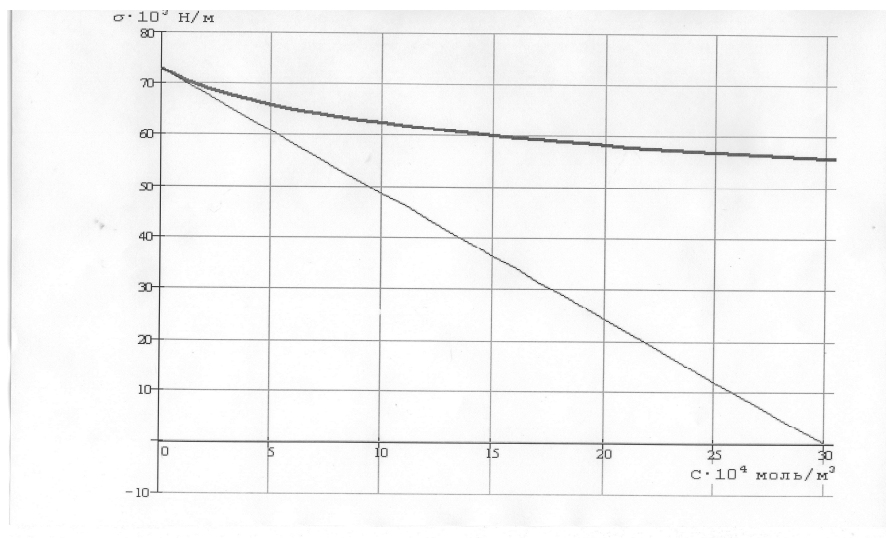


Рис.1. Изотерма поверхностного натяжения

Полученные результаты свидетельствуют о наличии поверхностной активности исследуемых ПС. Поверхностная активность ПС $(-\frac{d\sigma}{dC})_{C \rightarrow 0}$ находится графическим методом путем проведения касательной к изотерме поверхностного натяжения в точке, отвечающей бесконечно разбавленному раствору:

$$(-\frac{d\sigma}{dC})_{C \rightarrow 0} = 24,29 \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$$

Расчет величины поверхностного избытка

Обработка экспериментальной зависимости $\sigma=f(C)$ позволяет рассчитать величину удельной адсорбции ПС (поверхностного избытка) по уравнению Гиббса:

$$\Gamma = -\frac{d\sigma}{dC} \cdot \frac{C}{RT},$$

где R – универсальная газовая постоянная ($8,314 \frac{\text{Дж}}{\text{моль} \cdot \text{К}}$), T – температура (293 К).

Для этого методом аналитического дифференцирования определили $\frac{d\sigma}{dC}$, используя эмпирическое уравнение Шишковского, которое дает зависимость $\sigma = f(C)$ в аналитическом виде:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = B \cdot \ln(1 + A \cdot C),$$

где A и B – эмпирические константы; σ_0 и σ – поверхностное натяжение растворителя и раствора соответственно [3,5].

Нелинейная зависимость $f(x)$, проходящая через «облако» узловых точек с наименьшей среднеквадратичной погрешностью отклонения выполняется в процессе регрессии статистической обработки данных.

Используемый метод заключается в решении системы нелинейных уравнений, в которую входят приближенные равенства $f(C_0, A, B) = y_0$ и выражение с функцией $Minerr(A, B)$, возвращающей значения A и B , при которых система решается с минимальной среднеквадратичной зависимостью средствами MathCard.

Исходные данные заданы векторами:

$$C := \begin{pmatrix} 0 \\ 2.14 \\ 4.28 \\ 8.56 \\ 17.12 \\ 34.24 \end{pmatrix} \quad \sigma := \begin{pmatrix} 72.75 \\ 69.58 \\ 65.37 \\ 64.31 \\ 57.99 \\ 55.35 \end{pmatrix}$$

Введем начальные приближения для параметров: $\sigma_0 = 72.75 \cdot 10^{-3}$ Н/м;

$A := 10^4$ моль/м³; $B := 10^{-3}$ Н/м

и зададим экспоненциальную функцию регрессии

$$f(C, A, B) := \sigma_0 \cdot A \cdot \ln(AC + 1)$$

Само решение реализуется следующим блоком решения:

Given

$$f(C_0, A, B) = y_0; f(C_1, A, B) = y_1; f(C_2, A, B) = y_2; f(C_3, A, B) = y_3; f(C_4, A, B) = y_4; f(C_5, A, B) = y_5.$$

$$\begin{bmatrix} A \\ B \end{bmatrix} := Minerr(A, B)$$

Теперь можно проверить решение:

$$A = 0.347 \cdot 10^4 \text{ моль/м}^3; \quad B = 6.9999 \cdot 10^{-3} \text{ Н/м}$$

Результаты расчетов приведены в таблице 2.

Таблица 2

Результаты определения удельной адсорбции ПС в зависимости от концентрации раствора

$C \cdot 10^4, \text{ моль/м}^3$	$-\frac{d\sigma}{dC}, \frac{\text{Н} \cdot \text{м}^2}{\text{моль}}$	$\Gamma \cdot 10^6, \text{ моль/м}^2$	$\frac{1}{\Gamma} \cdot 10^{-6}$	$\frac{1}{C} \cdot 10^{-4}$
2,14	13,94	1,225	0,816	0,467
4,28	9,77	1,717	0,582	0,234
8,56	6,12	2,151	0,465	0,117

17,12	3,50	2,460	0,407	0,058
34,24	1,89	2,650	0,377	0,029

Подстановка в уравнение Гиббса производной поверхностного натяжения по концентрации $\frac{d\sigma}{dC} = -\frac{BA}{1+AC}$, найденной из уравнения Шишковского, приводит к уравнению

изотермы адсорбции Ленгмюра:

$$\Gamma = \frac{B}{RT} \cdot \frac{AC}{1+AC}$$

В теории мономолекулярной адсорбции Ленгмюра предполагается, что силы, вызывающие адсорбцию, имеют радиус действия, соизмеримый с размером молекул. Поэтому толщина адсорбционного слоя не превышает размеры молекул – адсорбция мономолекулярна.

Характерной особенностью изотермы адсорбции Ленгмюра является участок постоянной адсорбции $\Gamma_{\infty} = \frac{B}{RT} = 2,874 \cdot 10^{-6}$ моль/м² (при $C \rightarrow \infty$), соответствующий образованию на поверхности раздела насыщенного монослоя из молекул адсорбирующегося вещества.

Признаком мономолекулярного характера адсорбции является применимость к опытным данным как уравнения Ленгмюра, так и уравнения Шишковского.

Проверку применимости уравнения Шишковского проводят, рассчитав по полученным константам A и B поверхностное натяжение (σ) растворов различной концентрации (C). Результаты расчетов приведены в таблице 3.

Таблица 3

Поверхностное натяжение растворов, определенное экспериментально и по уравнению Шишковского

$C \cdot 10^4$, моль/м ³	$\sigma \cdot 10^3$ эксперимент, Н/м	$\sigma \cdot 10^3$ по Шишковскому, Н/м
2,14	69,58	68,86
4,28	65,37	66,38
8,56	64,31	63,10
17,12	57,99	59,19
34,24	55,35	54,86

Удельную адсорбцию можно вычислить по уравнению изотермы адсорбции Ленгмюра по константам A и B (таблица 4).

Таблица 4

Значения удельной адсорбции ПС, рассчитанные по уравнениям Гиббса и Ленгмюра

$C \cdot 10^4$, моль/м ³	$\Gamma \cdot 10^6$ по Гиббсу, моль/м ²	$\Gamma \cdot 10^6$ по Ленгмюру, моль/м ²
2,14	1,225	1,225
4,28	1,717	1,717
8,56	2,151	2,150
17,12	2,460	2,460
34,24	2,650	2,650

Полученные результаты позволяют сделать вывод о применимости теории мономолекулярной адсорбции.

Расчет площади (S), занимаемой молекулой ПС в адсорбционном слое, толщины адсорбционного слоя (l) и объема молекулы (V.)

Определить величину предельного поверхностного избытка $\Gamma_{\infty} = 2,874 \cdot 10^{-6}$ моль/м² можно также, построив график изотермы адсорбции в координатах $1/\Gamma$ от $1/C$ (рисунок 2).

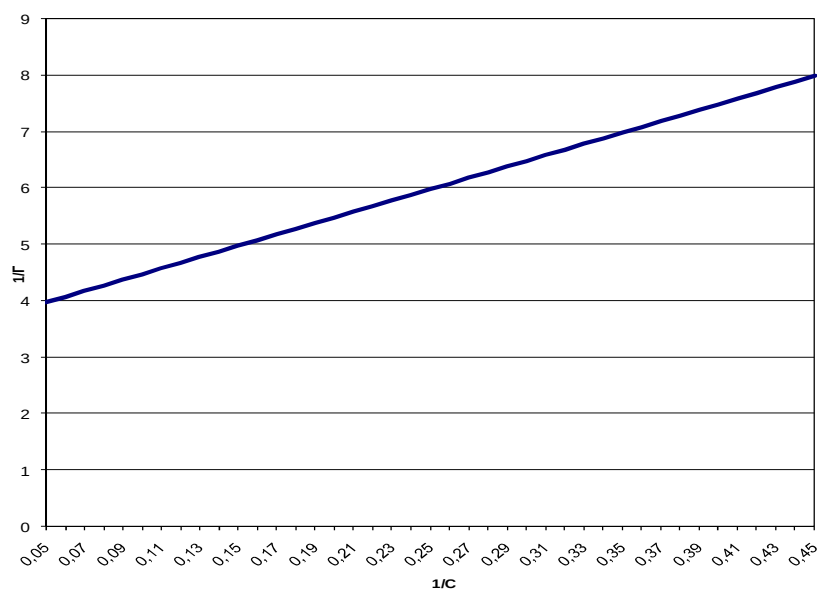


Рис.2. Изотерма поверхностного натяжения в координатах $1/\Gamma = f(1/C)$

Экстраполируя его до пересечения с осью ординат, получаем отрезок, равный обратной величине предельного поверхностного избытка $1/\Gamma_{\infty}$. Результаты графического определения Γ_{∞} сопоставимы с величиной, рассчитанной по уравнению Ленгмюра. Определение Γ_{∞} позволяет рассчитать площадь (S), занимаемую молекулой ПС в адсорбционном слое, толщину адсорбционного слоя (l) и объем молекулы (V). Расчет проводили по уравнениям:

$$S = \frac{1}{N_A \cdot \Gamma_{\infty}}; l = \frac{\Gamma_{\infty} \cdot M}{\rho}; V = S \cdot l,$$

где N_A - число Авогадро ($6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹), M – средняя молярная масса полисахаридов (450 кг/моль), ρ – плотность раствора, принятая равной плотности растворителя ($1 \cdot 10^3$ кг/м³).

$$S = 57,8 \cdot 10^{-20} \text{ м}^2 = 57,8 \text{ \AA}^2$$

$$l = 12933 \cdot 10^{-10} \text{ м} = 12933 \text{ \AA}$$

$$V = 747527 \cdot 10^{-30} \text{ м}^3 = 747527 \text{ \AA}^3$$

Выводы

Установлено наличие поверхностной активности полисахаридов семян льна в водных растворах. Показано соответствие экспериментальных значений поверхностного натяжения водных растворов ПС и значений, рассчитанных по уравнению Шишковского, что говорит о применимости уравнения Шишковского во всем диапазоне концентраций. Показана идентичность величин удельной адсорбции полисахаридов, рассчитанных по уравнениям Гиббса и Ленгмюра, что позволяет сделать вывод о применимости теории мономолекулярной адсорбции. Определены параметры адсорбционного слоя ПС в водном растворе.

Список литературы

1. Влияние поверхностно-активных веществ на извлечение каротиноидов и аскорбиновой кислоты в процессе двухфазной экстракции плодов шиповника / Н.Н. Степанова, Э.Ф. Степанова, Н.А. Туховская и др. // Успехи современного естествознания. – 2007. - № 3. - С. 18-21.
2. Измайлова В.Н. Поверхностные явления в белковых системах. - М., 1988. – 240 с.
3. Исследование сорбционной способности пектина, полученного кислотным экстрагированием из кожуры семян люпина / Т.М. Васина, Л.П. Мыкоц, Н.А. Туховская и др. // Сибирский медицинский журнал. – 2012. - № 5. - С. 115-117.
4. Кочетков Н.К. Химия биологически активных соединений. - М., 1970. – 387 с.
5. Степанова, Н.Н. Оценка сорбционной способности полисахаридов, выделенных из семян льна на поверхности раздела «жидкость-газ» / Н.Н. Степанова, Э.Ф. Степанова, Л.П. Мыкоц // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: сб. науч. тр. - Волгоград, 2013. - С. 204-207.
6. Sinner, M. The chromatographic behavior of polysaccharides / M. Sinner, J.J. Puls // J. Chromatogr. – 1978. – Vol. 156, № 1. – P. 194–204.

Рецензенты:

Коновалов Д.А., д.ф.н., профессор, заведующий кафедрой фармакогнозии, Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск;

Компанцев В.А., д.ф.н., профессор кафедры неорганической, физической и коллоидной химии, Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ГБОУ ВПО ВолгГМУ Минздрава России, г. Пятигорск.