УДК 547.458.88:582.734:543.5

ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЕКТИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ИЗ ЛИСТЬЕВ РЯБИННИКА РЯБИНОЛИСТНОГО

С.Л. Аджиахметова, Л.П. Мыкоц, Н.М. Червонная, И.И. Харченко, Н.А. Туховская, Э.Т. Оганесян

Пятигорский медико-фармацевтический институт – филиал ФГБОУ ВО ВолгГМУ Минздрава России, 357532, Россия, г. Пятигорск, пр. Калинина, 11
E-mail: simillа503@mail.ru

В настоящее время очень важным является поиск новых сырьевых источников биологически активных веществ растительного происхождения. Широкое распространение, относительная легкость выделения и высокая физиологическая активность сделали привлекательным практическое применение пектинов. Поэтому в настоящее время проводится интенсивное изучение связи между структурой и физико-химическими свойствами пектиновых полисахаридов, а также расширяются исследования по изучению сорбционных и комплексообразующих свойств пектина. ***Целью*** *работы явилось изучение реологических свойств водных растворов пектиновых веществ, полученных из листьев рябинника рябинолистного (Sorbaria sorbifolia (L.)).* ***Материалы и методы.*** *Выделение полисахаридов из листьев рябинника рябинолистного проводили по фракциям, используя метод Н.К. Кочеткова и M. Sinner. На основе данных эксперимента нами была проведена оценка адсорбционной способности. Из данных литературы следует, что процесс адсорбции может быть описан уравнением Фрейндлиха или Ленгмюра. Применимость конкретного уравнения зависит от природы адсорбента и концентрации адсорбтива.* ***Результаты и обсуждение.*** *В ходе работы были выделены полисахариды из листьев рябинника рябинолистного и изучены их некоторые физико-химические свойства. Была определена средняя молекулярная масса пектиновых веществ, которая составила 32923. Изучено влияние pH среды на вязкость растворов пектиновых веществ и установлено, что при pH 5,2 наблюдается отчетливо выраженный минимум вязкости. В такой среде молекулы пектиновых веществ электронейтральны и полиэлектролит находится в изоэлектрическом состоянии. Полученные данные показывают, что максимальное связывание ионов Pb^{2+} пектином листьев рябинника рябинолистного в течение 50 минут составляет 60,0%.* ***Заключение.*** *Определение средней молекулярной массы и изоэлектрической точки позволяют установить возможность наиболее эффективного использования растительного сырья. Физические и технологические свойства пектиновых веществ зависят от их молекулярной массы. По величине полученных изотерм следует сделать вывод, что зависимость величины адсорбции к равновесной концентрации ионов свинца в большей степени подчиняется уравнению Ленгмюра.*

Ключевые слова: *листья рябинника рябинолистного, полисахариды, средняя молекулярная масса, изоэлектрическая точка, сорбция*

Для цитирования:
Аджиахметова С.Л., Мыкоц Л.П., Червонная Н.М., Харченко И.И., Туховская Н.А., Оганесян Э.Т. ИЗУЧЕНИЕ РЕОЛОГИЧЕСКИХ И СОРБЦИОННЫХ СВОЙСТВ ПЕКТИНСОДЕРЖАЩИХ РАСТВОРОВ ИЗ ЛИСТЬЕВ РЯБИННИКА РЯБИНОЛИСТНОГО. *Фармация и фармакология*. 2017;5(5):442-456.
DOI:10.19163/2307-9266-2017-5-5-442-456

© Аджиахметова С.Л., Мыкоц Л.П., Червонная Н.М., Харченко И.И., Туховская Н.А., Оганесян Э.Т.

For citation:
Adjiahmetova S.L., Myikots L.P., Chervonnaya N.M., Harchenko I.I., Tuhovskaya N.A., Oganesyan E.T. THE STUDY OF RHEOLOGICAL AND SORPTION PROPERTIES OF PECTINESTERASE SOLUTIONS FROM THE LEAVES OF SORBARIA SORBIFOLIA. *Pharmacy & Pharmacology.* 2017; 5(5): 442-456. (In Russ.)
DOI:10.19163/2307-9266-2017-5-5-442-456

THE STUDY OF RHEOLOGICAL AND SORPTION PROPERTIES OF PECTINESTERASE SOLUTIONS FROM THE LEAVES OF SORBARIA SORBIFOLIA

S.L. Adjiahmetova, L.P. Myikots, N.M. Chervonnaya, I.I. Harchenko, N.A. Tuhovskaya, E.T. Oganesyan

Pyatigorsk Medical and Pharmaceutical Institute – branch of Volgograd State Medical University, 11, Kalinin ave., Pyatigorsk, Russia, 357532
E-mail: similla503@mail.ru

Currently, searching for new sources of raw materials of biologically active substances of plant origin is very important. Widespread distribution, relatively easy isolation and high physiological activity have made the practical use of pectins attractive. That is why nowadays an intensive study of the relationship between the structure and physico-chemical properties of pectin polysaccharides is being carried out, and the studies of the sorption and complexing pectin properties are also being expanded. ***The aim of the work*** *was to study rheological properties of aqueous solutions of pectin substances obtained from the leaves of Sorbaria sorbifolia (L.).* ***Materials and methods.*** *Secretion of polysaccharides from the leaves of Sorbaria sorbifolia was carried out fraction by fraction on the basis of N. K. Kochetkov and M. Sinner's method. We evaluated the adsorption capacity basing on the experimental data. From the literature data it follows that the adsorption process can be described by Freundlich's or Langmuir's equation. The applicability of the particular equation depends on the nature of the adsorbent and the concentration of the adsorbate.* ***Results and discussion.*** *In the course of the work polysaccharides were isolated from the leaves of Sorbaria sorbifolia and some of their physico-chemical properties were studied. The average* molar mass *of pectic substances was determined as 32923. The influence of the pH medium on the viscosity of solutions of pectin substances was studied and it was found out that a distinct minimum viscosity is observed at pH 5.2. In such an environment the molecules of pectic substances are electrically neutral and the polyelectrolyte is in the isoelectric state. The obtained data show that the maximal binding of* Pb^{2+} *ions by pectin leaves of Sorbaria sorbifolia within 50 minutes is 60.0%.* ***Conclusion.*** *The determination of the average molar mass and the isoelectric point makes it possible to specify the possibility of the most effective use of plant raw materials. Physical and technological properties of pectic substances depend on their molar mass. By the value of the obtained isotherms we should arrive at the conclusion that the dependence of the adsorption amount on the equilibrium concentration of lead ions is more subject to Langmuir's equation.*

Keywords: *leaves of Sorbaria sorbifolia, polysaccharides, average molar mass, isoelectric point, sorption*

Введение. В настоящее время очень важным является поиск новых сырьевых источников биологически активных веществ растительного происхождения. В отличие от синтетических веществ лекарственные растения и препараты на их основе обладают широким спектром фармакологического действия в сочетании с очень низкой токсичностью

Пектины – это высокомолекулярные соединения бесспорно растительного происхождения, которые признаны абсолютно нетоксичными и фармакологически безопасными биологически активными веществами. Особенно эффективны при заболеваниях, связанных с нарушениями липидного и углеводного обменов. Пектиновые вещества используются при заболеваниях желудочно-кишечного тракта, сахарном диабете, атеросклерозе, гемофилии, заживлении ран и ожогов [1 – 4].

Практическое применение пектинов обусловлено широким распространением, относительной легкостью выделения и высокой фармакологической активностью. В настоящее время проводится интенсивное изучение связи между структурой и физико-химическими свойствами пектиновых полисахаридов, а также расширяются исследования по изучению комплексообразующих свойств пектина [5 – 7].

Рябинник рябинолистный относится к семейству Розоцветные *(Rosaceae DC)*. Что касается распространения, то можно отметить следующее, представители данного семейства широко распространены по всему земному шару, но наибольшим разнообразием характеризуются умеренные и субтропические пояса обоих полушарий, в особенности – умеренный пояс Северного полушария.

Семейство охватывает широкий спектр жизненных форм растений: листопадные и вечнозеленые деревья, листопадные и вечнозеленые кустарники и кустарнички, многолетние и однолетние травы. Листья очередные, редко – супротивные, простые или сложные, большей частью с прилистниками.

В качестве объекта исследования были использованы листья рябинника рябинолистного, собранные в июле – августе 2016 г.

Целью работы явилось изучение реологических свойств водных растворов пектиновых веществ, полученных из листьев рябинника рябинолистного (*Sorbaria sorbifolia (L.)).*

Материалы и методы. Выделение полисахаридов из листьев рябинника проводили по фракциям, используя метод Н.К. Кочеткова и M. Sinner: I - ВРПС (водорастворимые полисахариды), II – ПВ (пектиновые вещества), III – Гц А (гемицеллюлоза А) и IV – Гц Б (гемицеллюлоза Б) [1, 8–10] (рис. 1).

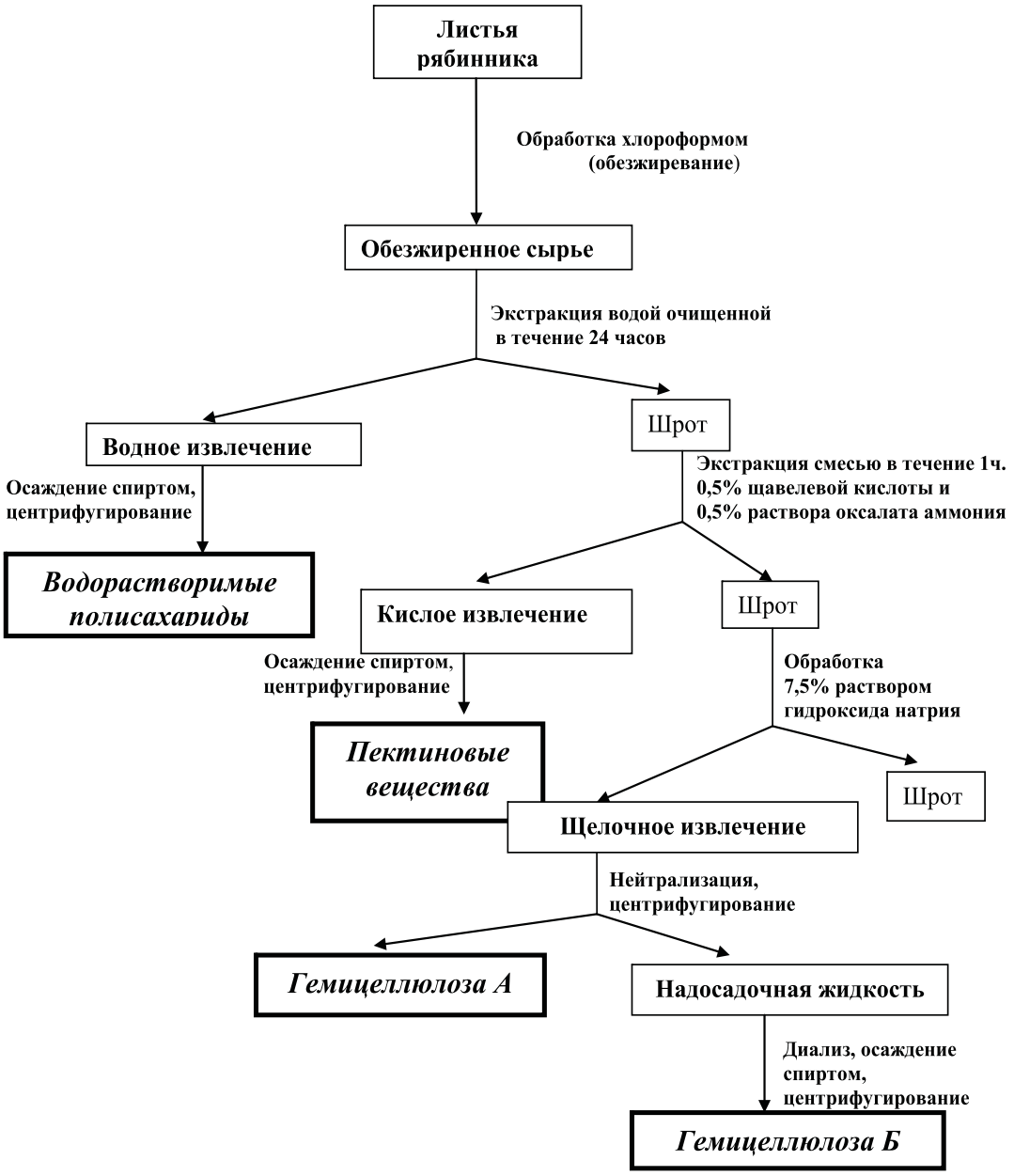

Рисунок 1 – Схема выделения полисахаридных комплексов из листьев рябинника рябинолистного

С помощью капиллярного вискозиметра Освальда определяли среднюю молекулярную массу [10–12].

Измеряли время истечения воды (t_0), растворов ПВ (t), рассчитывали относительную вязкость (η) с учетом плотности (ρ_0, ρ) растворов (формула 1):

$$\eta = \frac{t \times \rho}{t_0 \times \rho_0} \quad (1)$$

По величине характеристической вязкости ([η]) и уравнению Марка-Куна-Хаувинка рассчитали среднюю молекулярную массу (М) (формула 2):

$$[\eta] = K \times M^{\alpha} \quad (2)$$

Значения констант К и α взяты из литературных источников [1, 2].

На основе экспериментальных данных была оценена адсорбционная способность ПВ листьев рябинника [12–14].

Расчет экспериментальной величины адсорбции (А) проводили по формуле 3:

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{равн}) \times V}{m}, \quad (3)$$

где: х – количество адсорбата, ммоль;

m – единица массы адсорбента, г;

C_0 – концентрация раствора до адсорбции ммоль/л;

С – концентрация раствора после адсорбции, ммоль/л;

V – объем раствора, л.

Результаты представлены в таблице 6.

По уравнению Фрейндлиха и Ленгмюра [13–16] проводили расчет адсорбции на поверхности раздела «твердое-жидкость».

Уравнение Фрейндлиха (формула 4):

$$A = KC^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Для определения констант К и $\frac{1}{n}$ используют логарифмическую зависимость:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n}\ln C, \quad (5)$$

где: А – экспериментальная величина адсорбции;

С – равновесная концентрация, ммоль/л.

Величины констант находят по графической зависимости $\ln\frac{x}{m} = f(\ln\Delta C)$, что представлено на рисунке 5.

Уравнение Ленгмюра (формула 6):

$$A = \frac{A_\infty \times C}{b+c}, \quad (6)$$

где: А∞ и b – константы;

С – концентрация адсорбата в состоянии адсорбционного равновесия, ммоль/л.

Для определения констант А∞ и b удобнее использовать линейную форму уравнения (формула 7):

$$\frac{1}{A} = \frac{b}{A_\infty \times c} + \frac{1}{A_\infty} \quad (7)$$

Для определения констант использовали графическую зависимость 1/А = f(1/ΔС), представленную на рисунке 6.

Результаты и обсуждение. При гравиметрическом анализе было установлено, что количественно преобладают ВРПС и ПВ. Результаты представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Процентный выход ПВ и ВРПС рябинника рябинолистного

Вид сырья,фракция	Листья рябинника
ПВ	9,2%
ВРПС	1,0%

Структуру и свойства высокомолекулярных соединений определяет средняя молекулярная масса, которая имеет непосредственную зависимость от способа получения данного биополимера.

Результаты измерения представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Результаты измерения вязкости водных растворов ПВ, полученных из рябинника рябинолистного

ПВ				
С,%	*t, сек*	$\eta_{отн}$	$\eta_{уд}$	$\eta_{пр}$
H_2O	12,35			
0,05	14,20	1,15	0,15	3,00
0,10	16,18	1,31	0,31	3,10
0,20	20,30	1,64	0,64	3,20
0,40	29,55	2,39	1,39	3,48
0,80	57,35	4,64	3,64	4,55

Примечание:
С – концентрация раствора;
t – время;
$\eta_{отн}$ *– вязкость относительная;*
$\eta_{уд}$ *– вязкость удельная;*
$\eta_{пр}$ *– вязкость приведенная*

Относительная вязкость, характеризующая прирост вязкости раствора по сравнению с вязкостью растворителя, возрастает с ростом концентрации. Молекулы полимера начинают взаимодействовать между собой, и кривая обращается выпуклостью к оси абсцисс. Возможно, происходит структурирование системы [2, 12, 13].

Графическая зависимость $\eta_{отн}$ от С представлена на рисунке 2.

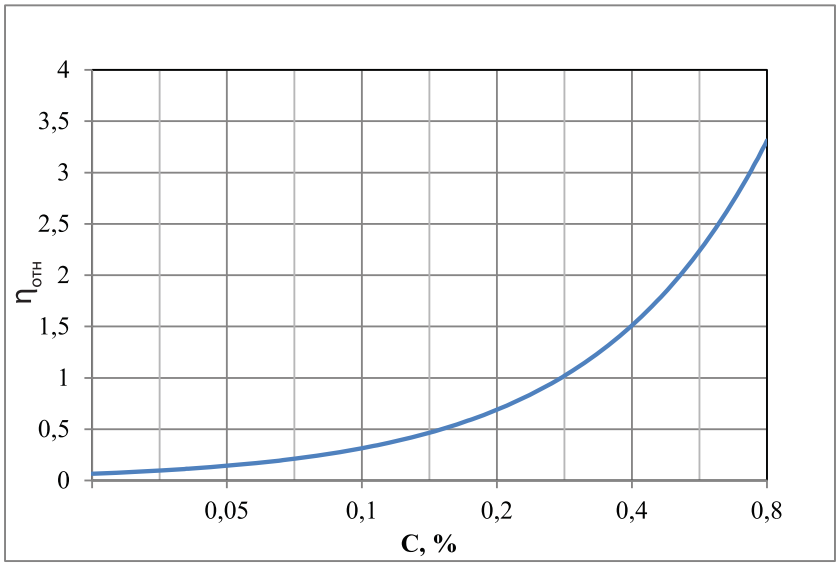

Рисунок 2 – Зависимость относительной вязкости ($\eta_{отн}$) от концентрации (С) растворов ПВ

Значение характеристической вязкости, которая отражает термодинамическое сопротивление потоку молекул биополимера, определяли по величине отрезка, отсекаемого на оси ординат, с использованием уравнения зависимости $\eta_{пр} = f(C)$ определяли величину [η]. График зависимость изображен на рисунке 3.

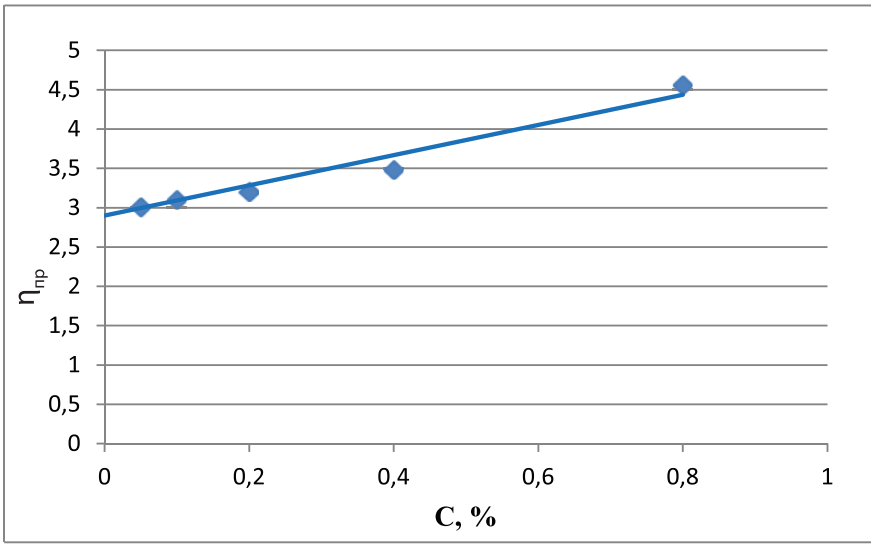

Рисунок 3 – Зависимость приведенной вязкости ($\eta_{пр}$) от концентрации (С)

Среднюю молекулярную массу рассчитывали с использованием величины характеристической вязкости и уравнения Марка-Куна-Хаувинка. При расчете данного показателя применяли литературные данные соответствующих значений: $K = 1{,}1 \cdot 10^{-5}$, $\alpha = 1{,}2$ [1]. Результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3 – Результаты определения молекулярной массы

Название сырья	Характеристическая вязкость	Средняя молекулярная масса, г/моль
	ПВ	
Листья рябинника	2,9	32923

Пектиновые вещества можно отнести к ионным полимерам. Степень диссоциации полярных групп, величина заряда связаны с pH среды. Макромолекулы растворимых в воде полиэлектролитов диссоциируют, отщепляя в раствор простые ионы, и образуют многозарядный полимерный ион. Реакцией среды определяется не только заряд иона, но и конформация молекул, связанная с изменяющимися свойствами полиэлектролита.

Поэтому, представляло интерес изучить влияние pH среды на вязкость растворов ПВ. Готовились буферные растворы с pH среды в интервале 3,2–5,7. К ним добавляли одинаковый объем 1% пектинсодержащего раствора и измеряли время истечения жидкости с помощью вискозиметра. Результаты представлены в таблице 4.

Таблица 4 – Зависимость времени истечения и вязкости растворов от pH среды

№	pH	t, сек	$\eta_{отн}$
1	–	12,96	–
2	3,2	15,17	1,171
3	3,7	15,10	1,165
4	4,2	15,23	1,175
5	4,7	15,02	1,159
6	5,2	14,59	1,126
7	5,7	14,95	1,154

Примечание:
$\eta_{отн}$ – вязкость относительная;
t – время

На графической зависимости $\eta_{отн.}$ от pH среды (рис. 4) видно, что при pH 5,2 наблюдается отчетливо выраженный минимум вязкости. В такой среде молекулы ПВ электронейтральны и полиэлектролит находится в изоэлектрическом состоянии. При этом молекулы свернуты в плотный клубок, который ока-

 DOI:10.19163/2307-9266-2017-5-5-442-456

зывает меньшее сопротивление течению, чем распрямленная молекула.

При pH ниже и выше 5,2, вязкость увеличивается, так как молекула ПВ распрямляется, увеличивается ее объем. При pH<5,2 молекула заряжается положительно, при pH>5,2 – заряд отрицательный.

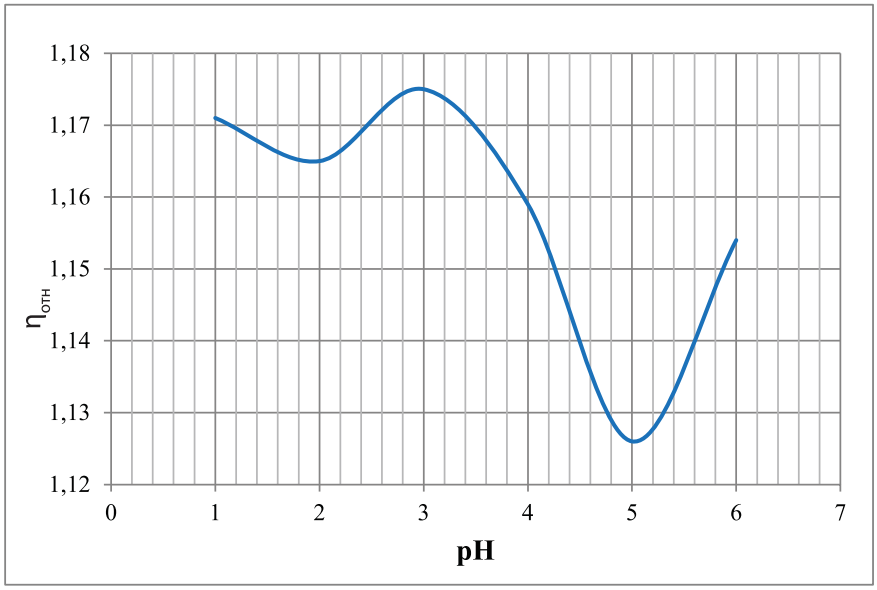

Рисунок 4 – Зависимость относительной вязкости ($\eta_{отн}$) 1% раствора ПВ от pH среды

Известно, что если полимер находится в изоэлектрическом состоянии, то меняются его физико-химические свойства: электропроводимость, осмотическое давление, степень денатурации и набухания, механическая прочность студней и др. [2, 13, 17]. Поэтому, установление изоэлектрической точки полиэлектролита позволит влиять на свойства пектинсодержащих растворов.

Изучалась сорбционная способность полученных пектиновых веществ. В таблице 5 отражена зависимость концентрации ионов свинца от времени в процессе сорбции при контакте с исследуемым биополимером [18–20].

Таблица 5 – Изменение концентрации ионов свинца в водной фазе растворов ПВ листьев рябинника рябинолистного

t, мин	Объем, мл	Содержание Pb2+, мг	Содержание Pb2+, ммоль/л	% связывания ионов Pb2+	K1C мг/г
0	4,75	98,4	47,5	-	-
10	2,4	49,7	24,0	49,5	324,7
20	2,2	45,6	22,0	53,7	352,0
30	2,1	43,5	21,0	55,8	366,0
40	2,0	41,4	20,0	57,9	380,0
50	1,9	39,4	19,0	60,0	393,3
60	1,9	39,4	19,0	60,0	393,3

Примечание:
t – время;
K_1C – комплексообразующая способность

Катион металла и пектин участвуют в реакции образования солей – пектатов металлов. С использованием метода изолирования Оствальда (табл. 6) учитывали изменение концентрации ионов металла с минимальным влиянием концентрации биополимера. Применительно к этому методу, данная реакция протекает с избыточным количеством полиэлектролита, в данном случае пектина, при этом скорость сорбции пропорциональна концентрации иона металла, взятого в недостатке.

Таблица 6 – Результаты экспериментального нахождения величины адсорбции

t, мин	C_{Pb2+}, ммоль/л	ΔC, ммоль/л	$A_э$, ммоль/г	lnΔC	$lnA_э$	1/ΔC	1/ $A_э$
	ПВ листьев рябинника рябинолистного						
0	47,5	-	-	-	-	-	-
10	24,0	23,5	15,67	3,16	2,75	0,043	0,064
20	22,0	25,5	17,00	3,24	2,83	0,039	0,059
30	21,0	26,5	17,67	3,28	2,87	0,038	0,057
40	20,0	27,5	18,33	3,31	2,91	0,036	0,055
50	19,0	28,5	19,00	3,35	2,94	0,035	0,053

Примечание:
t – время;
C – равновесная концентрация;
ΔC – разность концентраций растворов до и после адсорбции;
$A_э$ – экспериментальная величина адсорбции

Константу К находили по величине отрезка, отсекаемого прямой на оси ординат. Адсорбционный показатель ($\frac{1}{n}$) определен по тангенсу угла наклона прямой к оси абсцисс.

Найденные значения коэффициентов уравнения Фрейндлиха для ПВ из листьев рябинника рябинолистного составили К=1,46; 1/n=0,9.

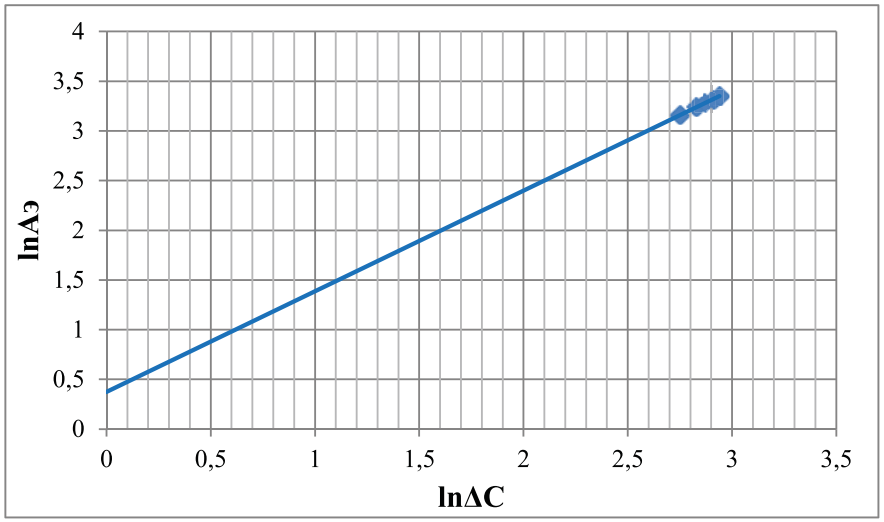

Рисунок 5 – Графическое определение констант уравнения Фрейндлиха для ПВ листьев рябинника рябинолистного

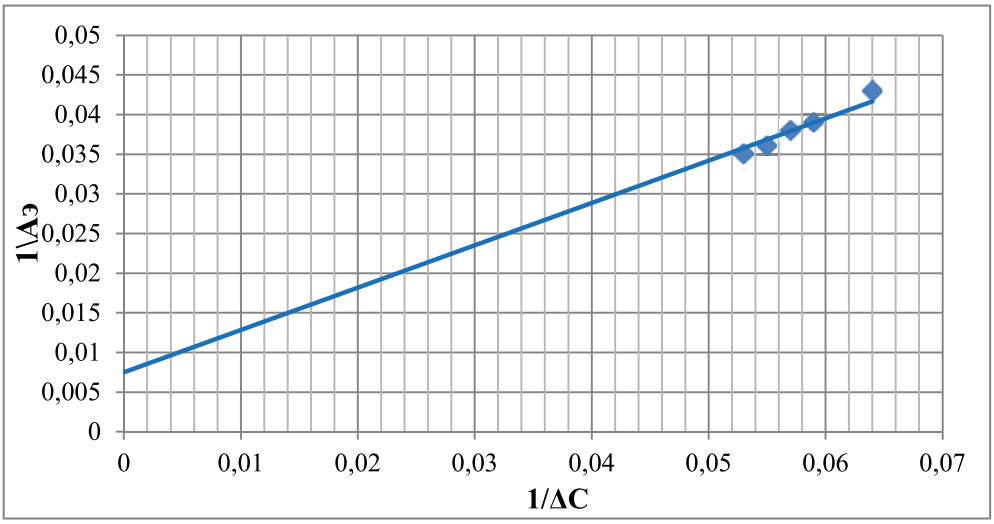

Рисунок 6 – Графическое определение констант уравнения Ленгмюра для ПВ листьев рябинника

Константа А∞ находилась по величине отрезка ОД= $\frac{1}{A\infty}$. Исходя из физического смысла коэффициента (b), что он равен концентрации при $\frac{A\infty}{2}$, удвоили отрезок ОД и нашли ОМ= $\frac{1}{b}$.

Найденные значения коэффициентов уравнения Ленгмюра для ПВ из листьев рябинника рябинолистного составили А∞=133; b=167. В таблице 7 представлены найденные величины адсорбции.

Таблица 7 – Соотношение экспериментальной величины адсорбции с расчетными

ΔC, ммоль/л	$A_э$, ммоль/г	$A_ф$, ммоль/г	$A_л$, ммоль/г	$A_э/A_ф$	$A_э/A_л$
	ПВ листьев рябинника				
23,5	15,67	24,93	16,41	0,629	0,955
25,5	17,00	26,84	17,62	0,633	0,965
26,5	17,67	27,78	18,21	0,636	0,970
27,5	18,33	28,73	18,88	0,638	0,971
28,5	19,00	29,66	19,35	0,641	0,982
Средние величины:				0,64	0,97

Примечание:
ΔC – разность концентраций растворов до и после адсорбции;
$A_э$ – экспериментальная величина адсорбции;
$A_ф$ – адсорбция по уравнению Фрейндлиха;
$A_л$ – адсорбция по уравнению Ленгмюра

Результаты показали, что максимальное связывание ионов Pb^{2+} пектином листьев рябинника рябинолистного в 50 минут составляет 60,0%. В пересчете на 1 г сорбента соответственно равно 39,4 мг ионов свинца.

Заключение. В результате исследования определена средняя молекулярная масса, которая равна 32923 г/моль. Определение средней молекулярной массы и изоэлектрической точки позволяют установить возможность наиболее эффективного использования растительного сырья. Физические и технологические свойства пектиновых веществ зависят от их молекулярной массы. По величине полученных изотерм следует сделать вывод, что зависимость величины адсорбции от равновесной концентрации ионов свинца в большей степени подчиняется уравнению Ленгмюра.

Introduction. Currently, searching for new sources of raw materials of biologically active substances of plant origin is very important. Unlike synthetic substances, medicinal plants and preparations on their basis possess a wide spectrum of pharmacological action combined with very low toxicity. Pectins are high-molecular compounds of indisputably plant origin, which are recognized as absolutely non-toxic and pharmacologically safe biologically active substances. Pectins are especially effective for the diseases related to lipid and carbohydrate metabolism. Pectic substances are used for treatment the diseases of the gastrointestinal tract, diabetes, atherosclerosis, hemophilia, wounds and burns [1–4].

Practical use of pectins is due to their widespread distribution, relatively easy isolation and high pharmacological activity. Nowadays an intensive study of the relationship between the structure and physico-chemical properties of pectin polysaccharides is being carried out, and the studies of the sorption and complexing pectin properties are also being expanded [5–7].

Sorbaria sorbifolia belongs to the rose family (*Rosaceae* DC). As for its distribution, the following can be noted: the representatives of this family are widely distributed around the globe, but the most diverse are temperate and subtropical belts of the both hemispheres, especially the temperate belt of the Northern Hemisphere. The family covers a wide range of life forms of plants: deciduous and evergreen trees, deciduous and evergreen bushes and shrubs, perennial and annual grasses. Their leaves can be regular, rarely opposite, simple or compound, mostly with stipules. As the object of the study the leaves of *Sorbaria sorbifolia*, harvested in July–August 2016, were used.

The aim of the work was to study rheological properties of aqueous solutions of pectin substances obtained from the leaves of *Sorbaria sorbifolia* (L.).

Materials and methods. Secretion of polysaccharides from the leaves of *Sorbaria sorbifolia* was carried out fraction by fraction on the basis of N.K. Kochetkov and M. Sinner's method: 1st – WSPS (water soluble polysaccharides), 2nd – PS (pectic substances), 3rd - Hz A (hemicellulose A) and 4th – Hz B (hemicellulose B) [1, 8–10] (Fig. 1).

With an Oswald capillary viscometer the average molar mass was determined [10–12]. The time of the water outflow and as well as the outflow of solutions of PS (pectic substances) was measured, the relative viscosity (η) was calculated taking into account the density (ρ_0, ρ) of solutions (Formula 1):

$$\eta = \frac{t \times \rho}{t_0 \times \rho_0} \quad (1)$$

The average molar mass (Formula 2) was calculated in magnitude to the intrinsic viscosity and Mark-Kuhn-Hauwink's equation:

$$[\eta] = K \times M^{\alpha} \quad (2)$$

The values of the constants K and α are taken from the literature [1, 2].

On the basis of experimental data, the adsorption capacity of PS from the leaves of *Sorbaria sorbifolia* was estimated [12–14].

The calculation of the experimental value of adsorption was carried out according to Formula 3:

$$A = \frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{equal}) \times V}{m}, \quad (3),$$

where X – quantity of adsorbate (mmol);

m i– unit mass of the adsorbent (g).

The results are shown in Table 6.

The calculation of the adsorption at the interface "solid-liquid" was carried out according to Freundlich's and Langmuir's equations [13–16].

Here is Freundlich's equation (Formula 4):

$$A = KC^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

To determine the constants K and $\frac{1}{n}$, the following logarithmic relationship is used:

$$\ln A = \ln K + \frac{1}{n}\ln C, \quad (5)$$

where A – experimental of adsorption amount;

C – equilibrium density, mmol/L.

The values of the constants are found according to the graphical dependence $\ln\frac{x}{m} = f(\ln\Delta C)$, presented in Fig. 5.

Langmuir's equation (Formula 6):

$$A = \frac{A_\infty \times C}{b + c}, \quad (6)$$

where A∞ и b – constants;

C – concentration of adsorbate in a state of adsorption equilibrium, mmol/L.

To determine the constants A∞ and b, it is more convenient to use the linear form of the equation (Formula 7):

$$\frac{1}{A} = \frac{b}{A_\infty \times c} + \frac{1}{A_\infty} \quad (7)$$

To determine the constants, the graphical dependence 1 / A = f (1 / ΔC) presented in Figure 6 was used.

Results and discussion. While gravimetric analyzing it was found out that in quantity WSPS (water soluble polysaccharides) and PS (pectic substances) predominate. The results are shown in Table 1.

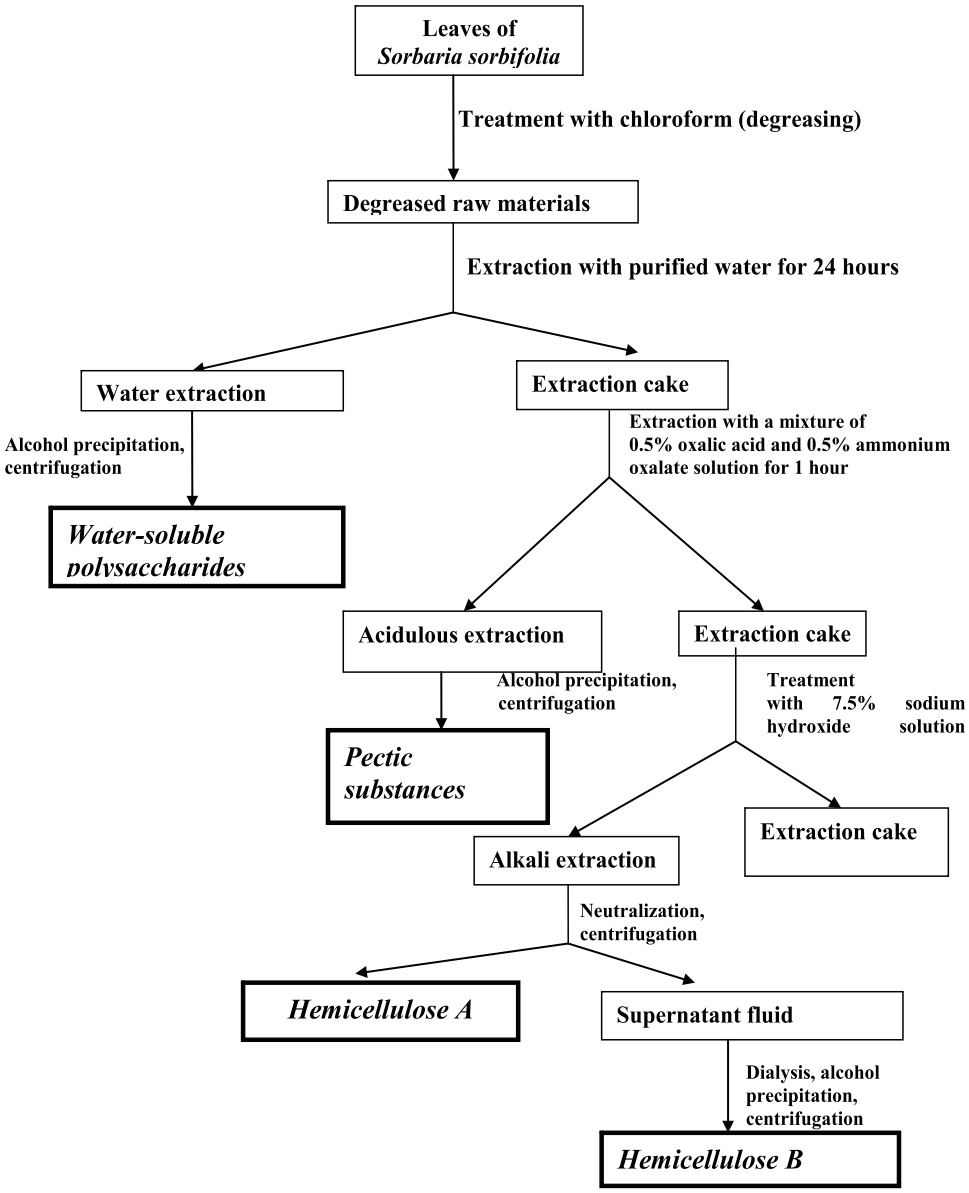

Figure 1 – Scheme for the isolation of polysaccharide complexes from the leaves of Sorbaria sorbifolia

Table 1 – Percentage yield of PS and WSPS of Sorbaria sorbifolia

Type of raw material, fraction	Leaves of Sorbaria sorbifolia
PS	9.2%
WSPS	1.0%

The structure and properties of high-molar mass species is determined by the average molar mass (M.M.), which has a direct dependence on the method of obtaining this biopolymer. The measurement results are shown in Table 2.

Table 2 – Measurement results of the viscosity of aqueous solutions of PS (pectic substances), obtained from Sorbaria sorbifolia

PS from *Sorbaria sorbifolia*				
C,%	t, sec.	$\eta_{rel.}$	$\eta_{spec.\ visc.}$	$\eta_{given.}$
H_2O	12.35			
0.05	14.20	1.15	0.15	3.00
0.10	16.18	1.31	0.31	3.10
0.20	20.30	1.64	0.64	3.20
0.40	29.55	2.39	1.39	3.48
0.80	57.35	4.64	3.64	4.55

Note:
C – concentration of the solution;
t – time;
$\eta_{rel.}$ *– relative viscosity;*
$\eta_{spec.\ visc.}$ *– specific viscosity;*
$\eta_{given.}$ *– viscosity is given*

The relative viscosity, which characterizes the increase in the viscosity of the solution as compared with the viscosity of the solvent, increases with increasing concentration. The polymer molecules begin to interact with each other and the curve is drawn by convexity to the abscissa axis. Perhaps, the system is being structured [2, 12, 13].

The graphic dependence of η_{rel} on C is presented in Figure 2.

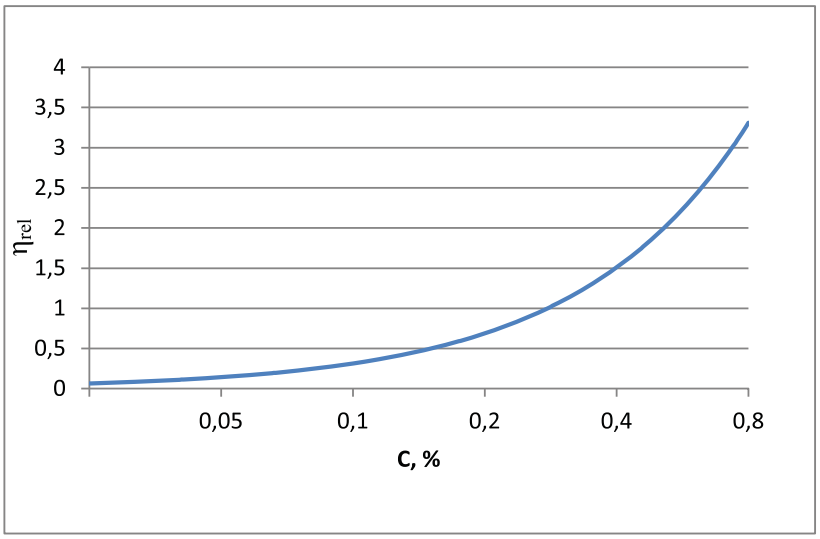

Figure 2 – Dependence of relative viscosity on solutions concentration of PS

The value of the intrinsic viscosity, which reflects the thermodynamic resistance to the flow of biopolymer molecules, was determined by the value of the segment cut off on the ordinate axis; using the η_{given} = f(C) equation the value of [η] was determined. The dependence graph is depicted in Figure 3.

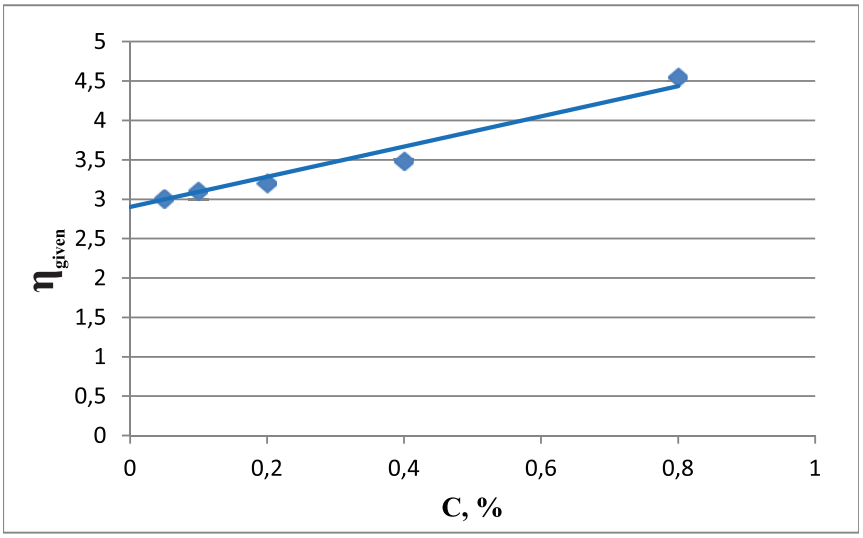

Figure 3 – Dependence of the reduced viscosity on concentration

The average molar mass was calculated using the value of intrinsic viscosity and Mark-Kuhn-Houwink's equation. While calculating this indicator the following corresponding values from the literature data were used: K = 1.1·10-5, α = 1.2 [1]. The results are presented in Table 3.

Table 3 – Results of molar mass determination

Name of raw material	Intrinsic viscosity	Average molar mass, g/mol
	PS	
Leaves of Sorbaria sorbifolia	2.9	32923

Pectic substances can be attributed to ionic polymers. The degree of dissociation of the polar groups, the magnitude of the charge are related to the pH medium. Macromolecules of water-soluble polyelectrolytes dissociate, splitting simple ions into the solution, and make up a multiply charged polymer ion. The reaction of the medium determines not only the charge of the ion, but also the conformation of molecules associated with the changing properties of the polyelectrolyte.

Therefore, studying the effect of the pH medium on

the viscosity of PS solutions was attractive. Buffer solutions with pH medium in the range of 3.2-5.7 were prepared. The same volume of 1% pectin-containing solution was added to them and the time of the liquid outflow was measured with a viscometer. The results are shown in Table 4.

Table 4 – Dependence of the time outflow and viscosity of solutions on the pH medium

No.	pH	t, sec.	$\eta_{rel.}$
1	–	12.96	–
2	3.2	15.17	1.171
3	3.7	15.10	1.165
4	4.2	15.23	1.175
5	4.7	15.02	1.159
6	5.2	14.59	1.126
7	5.7	14.95	1.154

Note:
t – time;
$\eta_{rel.}$ – relative viscosity

The graphic dependence of η on the pH medium (Figure 4) shows that at pH = 5.2 a distinct minimum viscosity is observed. In such a medium the PS molecules are electrically neutral and the polyelectrolyte is in the isoelectric state. In this case the molecules are folded into a dense tangle, which exerts less resistance to the flow than a straightened molecule.

At pH below and above 5.2, the viscosity increases as the molecule straightens PS, its volume increases. At pH<5.2 a molecule is positively charged, at pH>5.2 it has a negative charge.

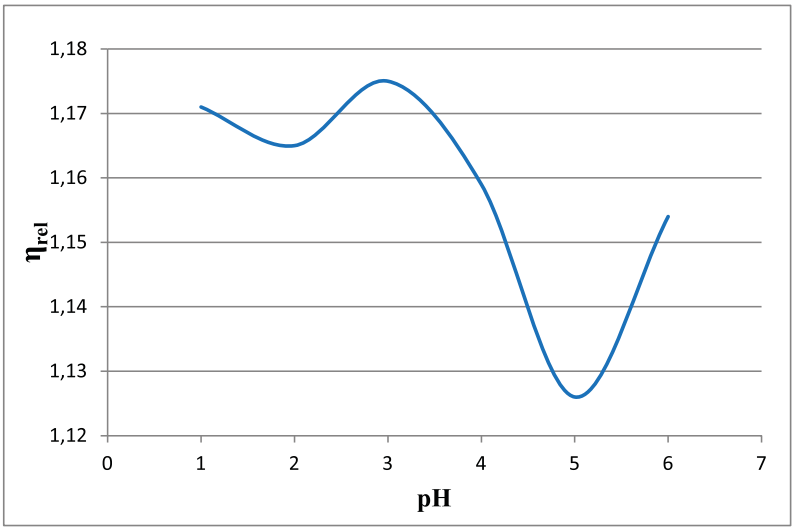

Figure 4 – Dependence of the relative viscosity of a 1% PS solution on the pH medium

It is known that if a polymer is in the isoelectric state, its physico-chemical properties change: electrical conductivity, osmotic pressure, the degree of denaturation and swelling, mechanical strength of jelles, etc. [2, 13, 17]. Therefore, the establishment of the isoelectric point of the polyelectrolyte will allow to influence the properties of pectin-containing solutions.

The sorption capacity of the obtained pectic substances was studied. Table 5 presents the dependence of the lead ion concentration on the time of the sorption process in contact with the biopolymer under study [18–20].

Table 5 – Changes in the concentration of lead ions in the aqueous phase of PS (pectic substances) solutions from the leaves of Sorbaria sorbifolia

Time, min.	V, ml	Mass content of Pb^{2+}, mg	Mass content of Pb^{2+}, mmol/l	% of binding Pb^{2+} ions	K_1C
0	4.75	98.4	47.5	-	-
10	2.4	49.7	24.0	49.5	324.7
20	2.2	45.6	22.0	53.7	352.0
30	2.1	43.5	21.0	55.8	366.0
40	2.0	41.4	20.0	57.9	380.0
50	1.9	39.4	19.0	60.0	393.3
60	1.9	39.4	19.0	60.0	393.3

Note:
t – time;
K_1C – complexing ability

The metal cation and pectin participate in the formation of metal-pectate salts. Using Ostwald's isolation method (Table 6), the change in the concentration of metal ions with a minimal effect of the biopolymer concentration was taken into account. With respect to this method, this reaction proceeds with an excess amount of polyelectrolyte, in this case of pectin, while the rate of sorption is proportional to the concentration of the metal ion taken in deficiency.

Table 6 – Results of experimental determination of the adsorption magnitude

Time, min.	C_{Pb2+}, mmol/l	ΔC, mmol/l	$A_{experim.}$, mmol/g	lnΔC	$lnA_{exper.}$	1/ΔC	1/ A_{exper}
	PS solutions from the leaves of *Sorbaria sorbifolia*						
0	47.5	-	-	-	-	-	-
10	24.0	23.5	15.67	3.16	2.75	0.043	0.064
20	22.0	25.5	17.00	3.24	2.83	0.039	0.059
30	21.0	26.5	17.67	3.28	2.87	0.038	0.057
40	20.0	27.5	18.33	3.31	2.91	0.036	0.055
50	19.0	28.5	19.00	3.35	2.94	0.035	0.053

Note:
t – time;
C – equilibrium concentration;
ΔC – concentration difference of the solutions before and after adsorption;
A_E – experimental value of the adsorption

The constant K was found by the value of the segment cut off by a straight line on the ordinate axis. The adsorption index ($\frac{1}{n}$) was determined by the slope of the straight line to the abscissa axis.

The found values of the coefficients of Freundlich's equation for PS from the leaves of *Sorbaria sorbifolia* were: K = 1.46; 1/n = 0.9.

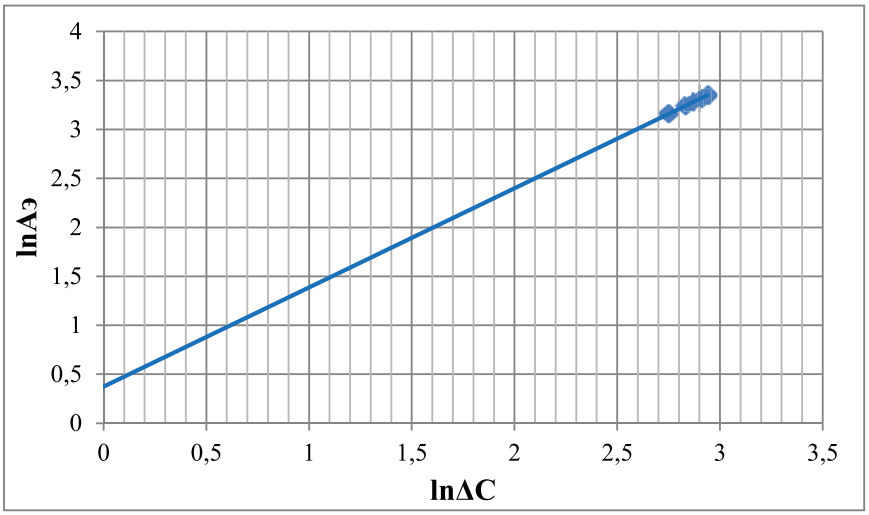

Figure 5 – Graphic determination of the constants of Freindlich's equation for the PS from the leaves of Sorbaria sorbifolia

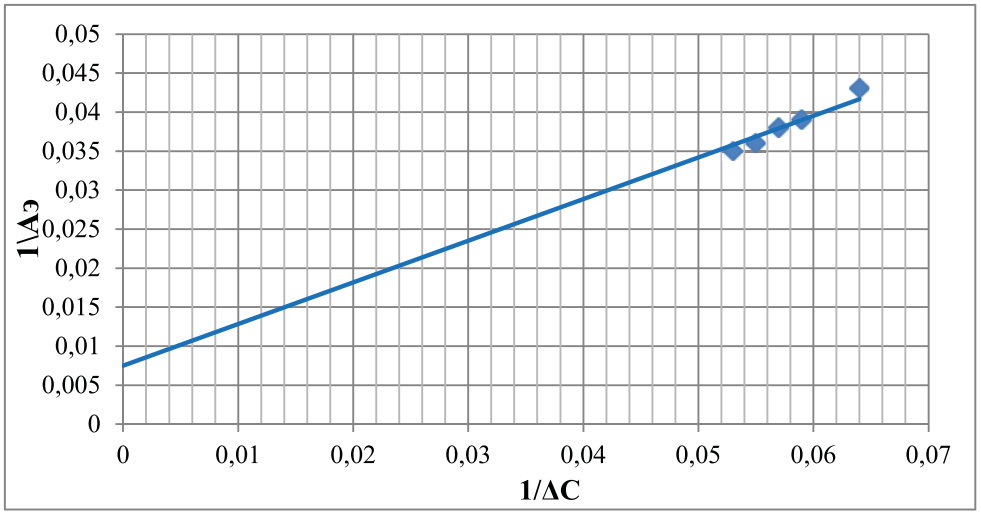

Figure 6 – Graphical determination of the constants of Langmuir's equation for the PS from the leaves of Sorbaria sorbifolia

The constant A∞ was found by the value of the segment OD = $\frac{1}{A\infty}$. On the basis of the physical meaning of the coefficient (b), that it is equal to the concentration at $\frac{A\infty}{2}$, the segment of OD was doubled and OM = $\frac{1}{b}$ was found.

The found values of the coefficients of Langmuir's equation for the PS from the leaves of *Sorbaria sorbifolia* were: A∞ = 133; b = 167. Table 7 shows the found adsorption values.

Table 7 – Ratio of experimental adsorption values to the calculated ones

ΔC, mmol/l	$A_{exper.}$, mmol/g	A_F, mmol/g	A_L, mmol/g	A_{exper}/A_F	$A_{exper.}/A_{L.}$
	PS from the leaves of *Sorbaria sorbifolia*				
23.5	15.67	24.93	16.41	0.629	0.955
25.5	17.00	26.84	17.62	0.633	0.965
26.5	17.67	27.78	18.21	0.636	0.970
27.5	18.33	28.73	18.88	0.638	0.971
28.5	19.00	29.66	19.35	0.641	0.982
Average values:				0.64	0.97

***Note*:**
ΔC – concentration difference of the solutions before and after adsorption;
A_e – experimental value of adsorption;
A_F – adsorption according to the Freundlich equation;
A_L – adsorption according to the Langmuir equation

The results showed that the maximal binding of Pb^{2+} ions in *Sorbaria sorbifolia* leaves by pectin within 50 minutes is 60.0%. Expressed as 1 g of sorbent, it respectively equals to 39.4 mg of lead ions.

Conclusion. As a result of the study, the average molar mass is determined as 32923 g/mol. The determination of the average molar mass and the isoelectric point makes it possible to state the possibility of the most effective use of plant raw materials. Physical and technological properties of pectic substances depend on their molar mass.

The value of the obtained isotherms makes it possible to state that the dependence of the adsorption amount to equilibrium concentration of lead ions is more subject to Langmuir's equation.

Библиографический список

1. Карпович Н.С., Донченко Л.В., Нелина В.В. Пектин. Производство и применение. Киев: Урожай, 1989. 88 с.
2. Шелухина Н.П., Абаева Р.Ш., Аймухамедова Г.Б. Пектин и параметры его получения. Фрунзе: Илим, 1987. 108 с.
3. Криштанова Н.А., Сафонова М.Ю., Болотова В.Ц., Павлова Е.Д. Перспективы использования растительных полисахаридов в качестве лечебных и лечебно-профилактических средств // Вестн. ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 4. С. 181–185.
4. Тверской Л.А., Шалимов С.А., Кейсевич Л.В. Лечебное и лечебно-профилактическое действие пектинов // Врачеб. дело. 1995. № 9–10. С. 10–16.
5. Хотимченко Ю.С., Кропотов А.В., Хотимченко М.Ю. Фармакологические свойства пектинов // Эфферентная терапия. 2001. Т. 7. № 4. С. 2236.
6. Лазарева Е.Б., Меньшиков Д.Д. Опыт и перспективы использования пектинов в лечебной практике // Антибиотики и химиотерапия. 1999. Т. 44. № 2. С. 37–40.
7. Кацева Г.П., Кухта Е.П., Панова З.П. Исследование взаимодействия пектиновых веществ с солями меди, ртути, цинка и кадмия // Химия природ. соединений. 1988. № 2. С. 171–175.
8. Мыкоц Л.П., Богдашев Н.Н., Туховская Н.А. Изучение влияния температуры на свойства пектина из стеблей льна // Разработка, исследование и маркетинг новой фармацевтической продукции: Сб. науч. тр. Пятигорск, 2008. Вып. 63. С. 309–310.
9. Никитина В.С., Гайнанова Л.Т., Абдуллин М.И., Беспалова А.А. Пектиновые вещества корней лопуха обыкновенного Arctium lappa L. и корней одуванчика лекарственного Taraxacum officiale Wigg. // Химия раст. сырья. 2012. № 2. С. 21–26.
10. Кочетков Н.К., Бочков А.Ф., Дмитриев Б.А., Усов А.И., Чижов О.С., Шибаев В.Н. Химия углеводов. М.: Химия, 1967. 672 с.
11. Селина И.И., Пеливанова С.Л., Андреева О.А., Лигай Л.В., Мыкоц Л.П., Оганесян Э.Т. Физико-химические характеристики пектинов и водорастворимых полисахаридов крыжовника отклоненного (Grossularia reclinata (l.) mill.), листьев шелковицы черной (Morus nigra l.) и шелковицы белой (Morus alba l.) // Вопросы биологич., мед. и фармац. химии. 2013. №10. С. 20–25.
12. Государственная фармакопея РФ. 12-е изд. М.: Науч. центр экспертизы средств мед. применения, 2007. (Часть 1). 704 с.
13. Щукин Е.Д., Перцов А.В., Амелина Е.А. Коллоидная химия. М.: Высш. шк., 2006. 444 с.
14. Аджиахметова С.Л., Селина И.И., Лигай Л.В., Мыкоц Л.П., Оганесян Э.Т., Туховская Н.А. Исследование сорбционной способности пектинов и водорастворимых полисахаридов крыжовника отклоненного

(Grossularia reclinata (L.)Mill.), листьев шелковицы черной (Morus nigra L.) и шелковицы белой (Morus alba L.) // Науч. ведомости БелГУ. Серия: Медицина. Фармация. 2013. №22 (141). С. 170–173.
15. Мыкоц Л.П., Туховская Н.А., Бондарь С.Н. Определение кинетики сорбции катиона металла пектином из цитрусовых // Успехи современного естествознания. 2010. № 6. С. 55–57.
16. Мыкоц Л.П., Романцова Н.А., Гущина А.В. Изучение сорбционной способности пектина, выделенного из плодов калины обыкновенной, по отношению к ионам свинца // Фундаментальные исследования. 2013. № 3–1. С. 197–200.
17. Василенко Ю.К., Москаленко С.В., Кайшева Н.Ш. Получение и изучение физико-химических и гепатопротекторных свойств пектиновых веществ // Хим.- фармац. журн. 1997. Т.31. № 6. С. 28–29.
18. Комиссаренко С.Н., Спиридонов В.Н. Пектины – их свойства и применение // Раст. ресурсы. 1998. Т. 34. Вып. 1. С. 111–119.
19. Оводов Ю.С. Современные представления о пектиновых веществах // Биоорган. химия. 2009. Т.5. № 3. С. 293–310.
20. Компанцев В.А. Определение комплексообразующей способности пектинов и пектинсодержащих препаратов // Охрана окружающей среды. 1991. Вып. 3. С. 25–27.

References

1. Karpovich NS, Donchenko LV, Nelina VV. Pektin. Proizvodstvo i primenenie [Pectin. Production and application]. Kiev: Urojay, 1989. 88 p. Russian.
2. Sheluhina NP, Abaeva RSh, Aimyhamedova GB. Pektin i parametry ego polucheniya [Pectin and parameters of its preparation]. Frunze: Ilim, 1987. 108 p. Russian.
3. Krishtanova NA, Safonova MU, Bolotova VC, Pavlova ED. Perspektivy ispolzovaniya rastitelnyh polisaharidov v kachestve lechebnyh i lechebno-profilakticheskih sredstv [Prospects for the use of plant polysaccharides as therapeutic and therapeutic- preventive agents]. Proceedings of Voronezh State University. Series: Chemistry. Biology. Pharmacy. 2005;4:181–5. Russian.
4. Tverskoj LA, Shalimov SA, Keisevich LV. Lechebnoe i lechebno-profilakticheskoe dejstvie pektinov [Therapeutic and therapeutic-preventive effect of pectins]. Vrachebnoe delo. 1995;9–10:10–6. Russian.
5. Hotimchenko US, Kropotov AV, Hotimchenko MU. Farmakologicheskie svojstva pektinov [Pharmacological properties of pectins]. Efferentnaia terapiia. 2001:7(4): 2236. Russian.
6. Lazareva EB, Menshikov DD. Opyt i perspektivy ispolzovaniya pektinov v lechebnoj praktike [Experience and prospects for the use of pectins in medical practice] Antibiotics and chemotherapy. 1999;44(2):37–40. Russian.
7. Kaceva GP, Kuhta EP, Panova ZP. Issledovanie vzaimodejstviya pektinovyh veshchestv s solyami medi rtuti cinka i kadmiya [Study of the interaction of pectin with salts of Copper, Mercury, Zinc and Cadmium]. Chemistry of natural compound. 1988;2:171–5. Russian.
8. Mikoz LP, Bogdashev NN, Tuchovskaya NA. Izuchenie vliyaniya temperatury na svojstva pektina iz steblej lna [Study of the effect of temperature on the properties of pectin from flax stems]. Razrabotka, issledovanie i marketing novoj farmacevticheskoj produkcii: sbornik nauchnyh trudov. Pyatigorsk, 2008;63:309–10. Russian.
9. Nikitina VS, Gainanova LT, Abdullin MI, Bespalova AA. Pektinovye veshchestva kornej lopuha obyknovennogo Arctium lappa L i kornej oduvanchika lekarstvennogo Taraxacum officiale Wigg [Pectic substances of the roots of Arctium lappa L. and the roots of Taraxacum officiale Wigg.]. Chemistry of plant raw material. 2012;2:21–6. Russian.
10. Kochetkov NK, Bochkov AF, Dmitriev BA, Usov AI, Chijov OS, Shibaev VN. Himiya uglevodov [Chemistry of carbohydrates]. Moscow: Himiya, 1967. 672 p. Russian.
11. Selina II, Pelivanova SL, Andreeva OA, Ligai LV, Mikoz LP, Oganesyan ET. Fiziko-himicheskie harakteristiki pektinov i vodorastvorimyh polisaharidov kryzhovnika otklonennogo Grossularia reclinata l mill listev shelkovicy chernoj (Morus nigra L.) i shelkovicy beloj (Morus alba L.) [Physicochemical characteristics of pectins and water-soluble polysaccharides of Grossularia reclinata, Morus nigra and Morus alba]. Voprosy biologicheskoj medicinskoj i farmacevticheskoj himii. 2013;10:20–5. Russian.
12. Gosudarstvennaya farmakopeya RF [State Pharmacopoeia of the Russian Federation]. 12 ed. Moscow: Nauchnyj centr ekspertizy sredstv medicinskogo primeneniya, 2007(Pt.1) 704 p. Russian.
13. Shukin ED, Perzov AV, Amelina EA. Kolloidnaya himiya [Colloid chemistry]. Moscow: Vishaya shkola, 2006. 444 p. Russian.
14. Adjiachmetova SL, Selina II, Ligai LV, Mikoz LP, Oganesyan ET, Tuhovskaya NA. Issledovanie sorbcionnoj sposobnosti pektinov i vodorastvorimyh polisaharidov kryzhovnika otklonennogo Grossularia reclinata (L.) Mill listev shelkovicy chernoj Morus nigra L i shelkovicy beloj (Morus alba (L.)) [Study of the sorption ability of pectins and water-soluble polysaccharides of Grossularia reclinata (L.) Mill., leaves of mulberry black Morus nigra L. and mulberry white (Morus alba L.)]. Belgorod State University Scientific bulletin. 2013;22(141):170–3. Russian.
15. Mikoz LP, Tuhovskaya NA, Bondar SN. Opredelenie kinetiki sorbcii kationa metalla pektinom iz citrusovyh [Determination of the kinetics of metal cation sorption by citrus pectin]. Advances in current natural sciences. 2010;6:55–7. Russian.

16. Mikoz LP, Romantzova NA, Gushina AB. Izuchenie sorbcionnoj sposobnosti pektina vydelennogo iz plodov kaliny obyknovennoj po otnosheniyu k ionam svinca [Study of sorption ability of the pectin extracted from the fruit of viburnum ordinary, in relation to ions of lead].Fundamental research. 2013;№ 3-1:197–200. Russian.
17. Vasilenko UK, Moskalenko SV, Kaisheva NSh. Poluchenie i izuchenie fiziko-himicheskih i gepatoprotektornyh svojstv pektinovyh veshchestv [Obtaining and study of physico-chemical and hepatoprotective properties of pectin]. Pharmaceutical Chemistry Journal. 1997;31(6):28–9. Russian.
18. Komissarenko SN, Spiridonov VN. Pektiny – ih svojstva i primenenie [Pectins – their properties and applications]. Rastitelnye Resursy. 1998;34(1):111–9. Russian.
19. Ovodov US. Sovremennye predstavleniya o pektinovyh veshchestvah [Modern views on pectin substances]. Russian Journal of Bioorganic Chemistry. 2009;5(3):293–310. Russian.
20. Kompantsev VA. Opredelenie kompleksoobrazuyushchej sposobnosti pektinov i pektinsoderzhashchih preparatov [Determination of the complexing ability of pectins and pectin-containing preparations]. Ohrana okruzhayushchej sredy. 1991;3:25–7. Russian.

Конфликт интересов
Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interest
The authors declare no conflict of interest.

Авторы:

Аджиахметова Симилла Леонтьевна *– преподаватель кафедры органической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: химия природных соединений. E-mail: simílla503@mail.ru*

Мыкоц Лилия Петровна *– кандидат фармацевтических наук, доцент кафедры неорганической, физической и коллоидной химии, Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: физико-химические свойства природных соединений. E-mail: 58041@mail.ru*

Червонная Надежда Михайловна *– аспирант кафедры органической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: химия природных соединений. E-mail: nadezhda.chervonnaya@yandex.ru*

Харченко Ирина Ивановна *– аспирант кафедры органической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: химия природных соединений. E-mail: irinselina@yandex.ru*

Туховская Нина Александровна *– кандидат химических наук, преподаватель кафедры аналитической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: сорбционная способность природных соединений. E-mail:ninatuk@mail.ru*

Оганесян Эдуард Тоникович *– доктор фармацевтических наук, профессор, зав. кафедрой органической химии Пятигорского медико-фармацевтического института – филиала ВолгГМУ Минздрава России. Область научных интересов: химия природных соединений и их синтетических аналогов; исследование промышленных отходов пищевого и фармацевтического производства как дополнительного источника получения лечебно-профилактических средств, медицинская химия. E-mail: edwardov@mail.ru*

Autors:

Adjiahmetova Simílla Leontevna*– Teacher of the Department of Organic Chemistry, Pyatigorsk Medical Pharmaceutical Institute of Volgograd Medical State University. Research interests: chemistry of natural compounds. E-mail: simílla503@mail.ru*

Myikots Liliya Petrovna *– Candidate of Sciences (Pharmacy), Associate Professor of the Department of Inorganic, Physical and Colloid Chemistry, Pyatigorsk Medical Pharmaceutical Institute of Volgograd Medical State University. Research interests: physical and chemical properties of natural compounds. E-mail: 58041@mail.ru*

Chervonnaya Nadejda Mihaylovna *– post-graduate student of the Department of Organic Chemistry Pyatigorsk Medical Pharmaceutical Institute of Volgograd Medical State University. Research interests: chemistry of natural compounds. E-mail: nadezhda.chervonnaya@yandex.ru*

Harchenko Irina Ivanovna *– post-graduate student of the Department of Organic Chemistry Pyatigorsk Medical Pharmaceutical Institute of Volgograd Medical State University. Research interests: sorption ability of natural compounds. E-mail: irinselina@yandex.ru*

Tuhovskaya Nina Aleksandrovna *– Candidate of Sciences (Chemistry), teacher of the Department of Analytical Chemistry Pyatigorsk Medical Pharmaceutical Institute of Volgograd Medical State University. Research interests: sorption ability of natural compounds. E-mail:ninatuk@mail.ru*

Oganesyan Eduard Tonikovich *– Doctor of Sciences (Pharmacy), Professor, Head of the Department of Organic Chemistry Pyatigorsk Medical Pharmaceutical Institute of Volgograd Medical State University. Research interests: chemistry of natural compounds and their synthetic analogues; research of industrial wastes of food and pharmaceutical production as an additional source of medical and prophylactic drugs, medical chemistry. E-mail: edwardov@mail.ru*

Поступила в редакцию: 31.05.2017
Отправлена на доработку: 20.06.2017
Принята к печати: 30.08.2017

Received: 31.05.2017
Sent back for revision: 20.06.2017
Accepted for publication: 30.08.2017