

СОРБЦИЯ ТРИТЕРПЕНОВОГО ГЛИКОЗИДА НА АКТИВНЫХ УГЛЯХ РАЗЛИЧНЫХ МАРОК

© 2024 г. Н. В. Мироненко^{а, *}, В. Ф. Селеменев^а, И. В. Шкутина^б, У. С. Ищенко^а

^аВоронежский государственный университет, Воронеж, Россия

^бСанкт-Петербургский государственный педиатрический медицинский университет, Санкт-Петербург, Россия

*e-mail: natashamir@yandex.ru

Поступила в редакцию 19.12.2023 г.

После доработки 01.04.2024 г.

Принята к публикации 03.04.2024 г.

Проведено исследование сорбции тритерпеновых сапонинов активными углями различных марок в равновесных условиях. Установлено влияние поверхностной активности гликозидов на ход кривых. В работе проведена оценка изотерм сорбции с использованием формального подхода, основанного на подборе уравнений сорбции (Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ, Редлиха–Петерсона), максимально близко описывающих полученные зависимости. С использованием сорбционных кривых в координатах уравнения Ленгмюра были рассчитаны некоторые термодинамические характеристики исследуемого процесса (энергия сорбционного процесса, энтальпия и энтропия).

Ключевые слова: сапонин, активные угли, ассоциация, сорбционное поглощение

DOI: 10.31857/S0044453724100165, EDN: EAJXMM

ВВЕДЕНИЕ

Число лекарственных средств растительного происхождения составляет более 50% от общего количества производимых препаратов [1]. Весьма распространенными компонентами, входящими в их состав в качестве действующих веществ, являются стероидные или тритерпеновые гликозиды. Из них особый интерес представляют известные молекулярные структуры, имеющие одну или две углеводные цепочки (от 1 до 4 и более сахарных остатков), соединенные с агликоном тетра- или пентациклического строения (рис. 1).

К сложностям, возникающим при работе с такими молекулами, относятся как разнообразие индивидуальных соединений в общей фракции, так и лабильность гликозидной связи даже в средах, близких к нейтральным [2]. Поэтому успешно развивающееся в настоящее время научное направление, связанное с образованием супрамолекулярных структур, в частности, для адресной доставки лекарственных препаратов или их контролируемого высвобождения, может являться одним из путей решения данной проблемы. Описан широкий ряд получаемых молекулярным капсулированием комплексных соединений (ассоциатов): гликозидов с рядом аминокислот, циклодекстрином, доксорубицином и другими веществами [3–5]. Подробно рассмотрены физико-химические основы образования комплексных соединений тритерпеновых

сапонинов с природным биополимером – хитозаном [6, 7]. Возросший в последнее время научный интерес к активным углям (сорбентам с известной собственной фармакологической активностью) позволил сделать предположение о возможности использования их в качестве компонентов – матриц для сорбционного поглощения гликозидов, что и явилось целью настоящего исследования.

При этом одной из важнейших задач химии гетерогенных процессов является установление характера взаимодействия растворенного вещества и сорбента. В частности, для использования таких сорбентов необходима количественная информация о сорбционных взаимодействиях, структуре адсорбционных комплексов, механизме адсорбции и термодинамических характеристиках адсорбционного равновесия. Такие исследования необходимы для понимания факторов, управляющих адсорбционным процессом и обеспечивающих возможность выбора как существующих, так и разработки новых эффективных сорбентов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Объектом исследования являлся пентациклический терпеноид *Quillaia Saponaria Molina*, относящийся к типу β -амирина, в основе которого лежит углеродный скелет олеана. Структурная формула сапониона приведена на рис. 1. В работе

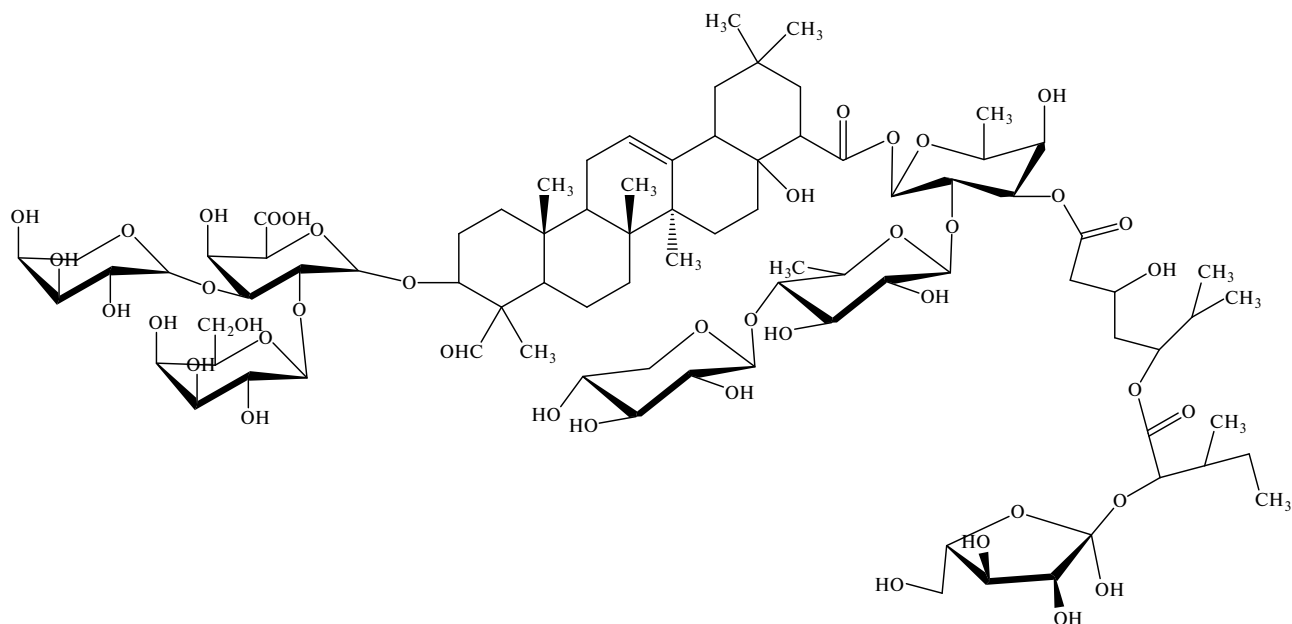


Рис. 1. Структурная формула сапонина-бидесмосида *Quillaia Saponaria Molina*.

с помощью программы ChemDraw Professional пакета ChemOffice, Perkin Elmer 2021 были проведены расчеты размеров молекулы. Площадь, занимаемая агликоном – квиллайевой кислотой, составила 0.6 nm^2 . Площадь молекулы равна 1.38 nm^2 , она сопоставима, согласно литературным данным [8], с площадью молекулы додецилсульфата натрия (1.42 nm^2).

Образец сапонина представлял собой порошок светло-бежевого цвета, хорошо растворимый в спирте и воде, плохо – в хлороформе и этилацетате. Молекулярная масса сапонина – 2100 г/моль , рН 5%-ного (мас.) водного раствора – 5.8 ± 0.1 , рК глюкуроновой кислоты, входящей в структуру сапонина – 3.18 (эксперим.), 3.28 (теорет.). Значения критических концентраций мицеллообразования – $0.6\text{--}0.8 \text{ мг/мл}$ и $10\text{--}15 \text{ мг/мл}$ [7, 9].

Выше отмечено, что в состав углеводной цепочки сапонина входит глюкуроновая кислота, карбоксильная группа которой может находиться в растворе в зависимости от рН среды в молекулярной и диссоциированной форме (рис. 2).

В качестве сорбента выступали активные угли следующих марок:

- уголь марки ОУ-А производства ОАО “Фарм-стандарт-Лексредства”;
- уголь древесный марки БАУ-А производства ООО “ПрофСнаб”;
- уголь древесный Norit GAC1240W производства Norit Group (Нидерланды) [10–12].

Физико-химические характеристики углей приведены в табл. 1. Микрокристаллиты углерода

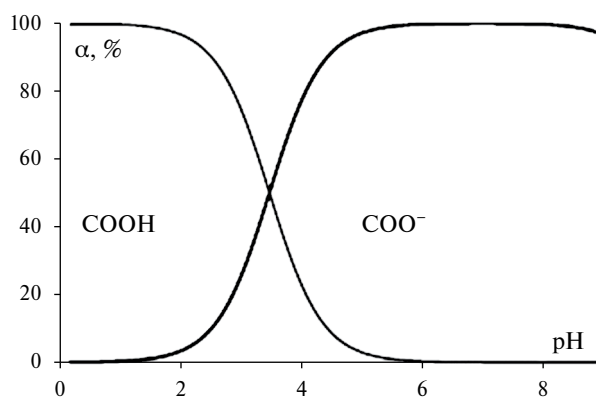


Рис. 2. Диаграмма распределения молекулярной и ионной форм сапонина *Quillaia saponaria Molina* (рассчитана в программе Marvin Sketch 22.14, Chem-Axon).

представляют собой пакеты плоских слоев, образованных конденсированными гексагональными ароматическими кольцами атомов углерода (рис. 3). В этих слоях каждый атом углерода связан с соседними гибридизированной *sp*-связью, вследствие чего расстояние между ними равно 0.1415 нм . Слои гексагональных углеродных колец между собой связаны дисперсионными силами и расстояние между ближайшими слоями равно $0,3354 \text{ нм}$.

Концентрацию сапонина в водном растворе определяли спектрофотометрически при двух длинах волн – 210 и 280 нм (спектрофотометр

Таблица 1. Основные физико-химические характеристики активных углей

Параметр	ОУ-А [10]	БАУ-А [11]	Norit GAC1240W [12]
Общий удельный объем пор, см ³ /г	0.52	1.5–2.1	0.85
Удельный объем макропор (0.1–0.004 мкм), см ³ /г	–	1.19–1.80	0.24–0.28
Удельный объем мезопор (0.0015–0.004 мкм), см ³ /г	0.13–0.18	0.08–0.16	0.06–0.07
Удельный объем микропор (<0.0015 мкм), см ³ /г	0.25–0.38	0.23–0.35	0.38–0.43
Удельная поверхность мезопор $S_{уд}$, м ² /г	138	57	–
Суммарная площадь поверхности S_{Σ} , м ² /г	805	915	1100
Адсорбционная активность по метиленовому голубому, мг/г	225	217	200

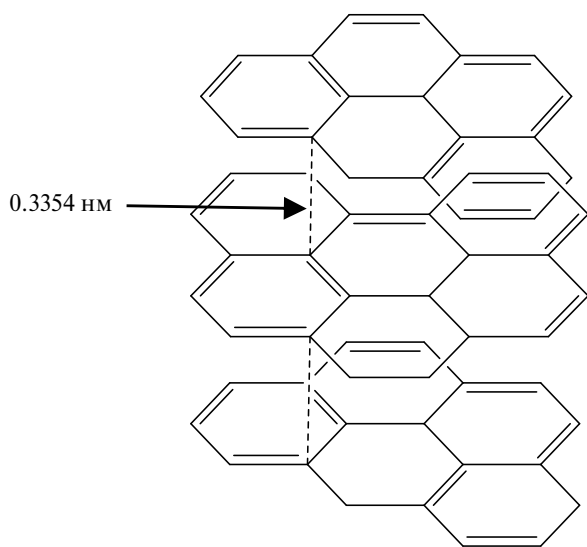


Рис. 3. Неупорядоченная структура микрокристаллического углерода (активного угля).

СФ-2000, Россия) [13]. Уравнения градуировочных графиков $D = (29.56 \pm 1.59) C + 0.014$ и $D = (2.04 \pm 0.04) C$ соответственно (D – величина оптической плотности, C – концентрация раствора, мг/мл). Диапазон рабочих концентраций – 0.01–0.6 мг/мл, относительные ошибки анализа 9.0 и 6.1% соответственно.

Сорбционное равновесие в системе “сапонин – активированный уголь” изучали при температурах 298, 313К в статических условиях методом переменных концентраций. Навески сорбента массой 0.2 ± 0.0002 г в воздушно-сухом состоянии заливали в конических колбах с притертой крышкой растворами сапонина объемом 200 мл с концентрациями 0.01–40 мг/мл (0.005 – 19 ммоль/дм³). Содержимое колб выдерживали при перемешивании в течение 4 ч до установления равновесия в системе (время определено в предварительных опытах). Затем отбирали аликвоты и анализировали на со-

держание сапонина УФ-спектрофотометрическим методом, как описано выше.

Размеры частиц сапонина в водных растворах определяли методом динамического светорассеяния. В работе использовался прибор Photocor-Complex (Россия) с источником света – гелий-неоновым лазером ($\lambda = 632.7$ нм) мощностью 10 мВт, позволяющий проводить измерения размера частиц в диапазоне от 1 нм до 6 мкм, погрешность измерения $\pm 1\%$. Измерения проводили в кювете объемом 20 мл. Автокорреляционную функцию для раствора тритерпенового сапонина измеряли в течение 8–10 мин.

Поверхность активных углей исследовали методом растровой электронной микроскопии (Исследования проведены в центре коллективного пользования Воронежского государственного университета).

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Известно, что благодаря гидрофобной структуре углеродные материалы являются весьма эффективными сорбентами для поглощения органических веществ из водных растворов. Поэтому особый интерес вызывает структура адсорбционного слоя на границе фаз раствор – сорбент, о которой можно судить, анализируя вид изотерм сорбции тритерпенового сапонина на активных углях различных марок (рис. 4 и 5).

Одним из факторов, оказывающих влияние на сорбционные параметры, является пористость сорбента. С учетом площади молекулы сапонина (1.38 нм²) можно предположить заполнение преимущественно мезо- и макропор сорбентов. Микропоры с диаметром менее 1 нм остаются недоступными и бесполезными с практической точки зрения. Минимальное значение сорбционного параметра (рис. 4) наблюдается при сорбции на угле марки БАУ-А, что может быть обусловлено низкой величиной удельной поверхности мезопор.

Интерес вызывают локальные перегибы, вызванные, видимо, изменением состояния гликозида в водном растворе и в сорбенте. В области малых

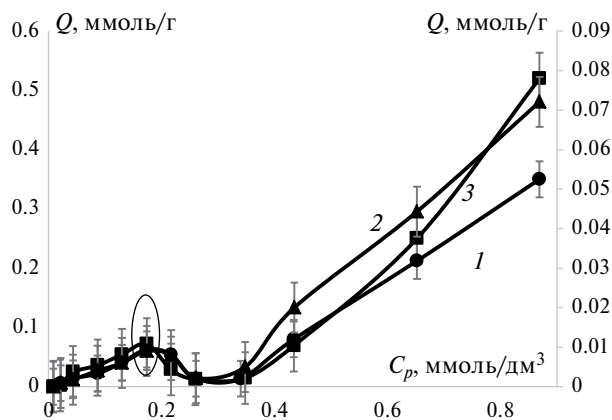


Рис. 4. Изотермы сорбции сапонина на активных углях при 298 К: 1 – ОУ-А, 2 – Norit GAC1240 W, 3 (правая ось) – БАУ-А.

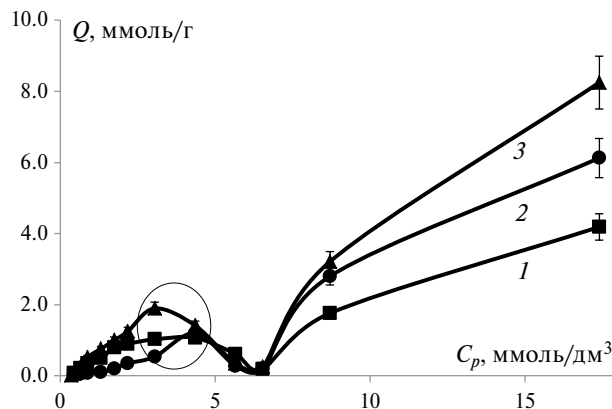


Рис. 5. Изотерма сорбции сапонина на углях при 298 К в области больших концентраций: 1 – ОУ-А, 2 – БАУ-А, 3 – Norit GAC1240 W.

Таблица 2. Значения площадей сорбентов, приходящихся на одну молекулу сорбата

Активные угли, марки	$\omega_{эфф}$, нм ²	
	1 перегиб на изотерме (рис. 4)	2 перегиб на изотерме (рис. 5)
ОУ-А	3.18±0.06	0.22±0.03
БАУ	6.82±0.15	0.06±0.02

концентраций такие изменения приходится на диапазон 0.13–0.22 ммоль/дм³ (с локальным максимумом в области 0,17 ммоль/дм³ – первый перегиб). Аналогично в области больших концентраций – локальные максимумы при 3.04 ммоль/дм³ (Norit) и 4.35 ммоль/дм³ (БАУ-А, ОУ-А) (второй перегиб). В этом случае сведения о действительных изменениях структуры адсорбционного слоя ПАВ может дать расчет площади адсорбента, приходящего в среднем на одну адсорбированную молекулу ПАВ, т.е. величины $\omega_{эфф} = S_a / (a_{\infty} N_a)$ (где S_a – удельная поверхность адсорбента г/м³, a_{∞} – емкость сорбента, моль/г, N_a – число Авогадро, моль⁻¹) и сопоставление ее с площадью ω_m , экранируемой одной молекулой ПАВ при различных способах ее ориентации на границе раздела фаз [8]. В вычислениях следует брать не общую удельную поверхность, а поверхность, приходящуюся на мезо- и макропоры, т.е. максимально доступную при сорбции крупных органических молекул (табл. 2).

Значения $\omega_{эфф}$ для первого перегиба на изотермах намного превышают площадь молекулы гликозида ($S=1.38$ нм²), что является одним из аргументов в пользу мономолекулярного слоя. Важно отметить, что в рассматриваемом диапазоне равновесных концентраций в водном растворе отсутствуют ассоциаты гликозида. Об этом свидетельствуют как ранее проведенные эксперименты по

исследованию поверхностной активности сапонинов в водных растворах [9], так и полученные концентрационные зависимости гидродинамических радиусов молекул и ассоциатов гликозидов (рис. 6). В области преимущественно малых концентраций сапонинов (до 0.13 ммоль/дм³) можно отметить наличие частиц с размерами от 1 до 10 нм, из них основную долю составляют единичные молекулы с размерами до 3–4 нм. По мере увеличения содержания сапонина в растворе возрастает доля ассоциатов с гидродинамическими радиусами порядка десятков и даже сотен нм.

В области второго перегиба на изотермах величина $\omega_{эфф}$ значительно меньше площади не только молекулы сапонина, но и его агликона. Приведенный факт свидетельствует о полимолекулярной структуре адсорбционного слоя, обусловленной, в первую очередь, формированием ассоциатов в фазе сорбентов. Согласно рис. 6 уже при концентрациях 1.7 ммоль/дм³ в растворе образуются крупные агломераты с размерами, превышающими 100 нм. Можно полагать, что доля этих структур с возрастанием концентрации сапонина будет только увеличиваться. Поэтому одной из причин возникновения локального минимума на изотермах будут не только конкурирующие процессы ассоциации в растворе и сорбенте, показанные авторами статьи ранее [7], но и стерический фактор,

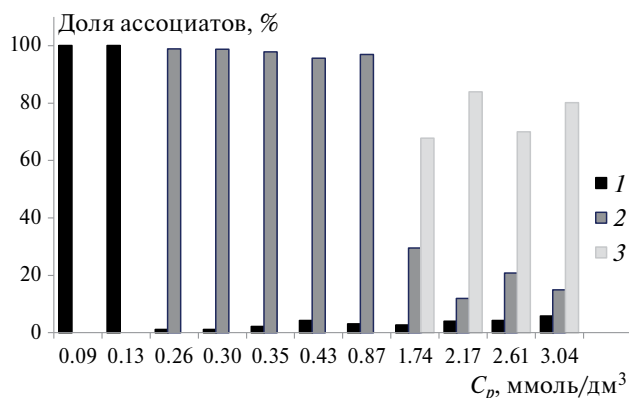


Рис. 6. Концентрационная зависимость гидродинамического радиуса в ассоциатах сапони́на в водных растворах с гидродинамическим радиусом 1–10 (1), 15–150 (2), 160–250 нм (3).

приводящий к затруднению заполнения мезопор активных углей.

Резкое увеличение сорбционного параметра в области больших концентраций может являться следствием превалирования процесса концентрирования на поверхности активных углей крупных ассоциатов по сравнению с конкурирующим процессом ассоциации в растворе. Дальнейшие силы гидрофобных взаимодействий обуславливают не только ассоциацию дифильных молекул, но и их притяжение к гидрофобной поверхности на больших расстояниях, чем к гидрофильной. Таким образом, у углеродных поверхностей в этом случае есть особые преимущества, проявляющиеся в более интенсивном дисперсионном взаимодействии с молекулами и ассоциатами водной среды. В пользу этого утверждения свидетельствует низкая степень регенерации (не более 54%) углей по сравнению с другими неионогенными сорбентами [14]. Наибольшее значение сорбционного параметра, обусловленное преимущественно заполнением макропор, наблюдается на гранулированном угле марки Norit и на углеродном материале марки БАУ-А. Причиной минимального значения параметра Q (сорбционного параметра, ммоль/г) при сорбции на угле ОУ-А может являться отсутствие макропор и минимальная суммарная площадь поверхности.

Описание сорбции веществ в рамках общепринятых моделей Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха–Петерсона [12, 15–17] позволяет рассчитать некоторые равновесные параметры. В расчетах использовали линеаризованные формы уравнений, которые имеют следующий вид:

– Ленгмюра

$$\frac{1}{Q} = \frac{1}{K_L \cdot Q_\infty \cdot C_p} + \frac{1}{Q_\infty},$$

где K_L (константа адсорбционного равновесия, г/ммоль) и Q_∞ (максимальная емкость монослоя, ммоль/г) – константы уравнения Ленгмюра; Q – количество сорбированного вещества, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³. Константы уравнения были рассчитаны из наклона и пересечения прямых на графике в соответствующих координатах линейного уравнения $1/Q$ от $1/C_p$;

– Фрейндлиха

$$\ln Q = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_p,$$

где K_F и $1/n$ – константы Фрейндлиха, отвечающие емкости и интенсивности адсорбции соответственно; C_p – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³. Экспериментальные данные по адсорбции сапони́на на активированном угле представляли в координатах линейного уравнения Фрейндлиха $\ln Q$ от $\ln C$;

– Брунауэра, Эмметта и Теллера (БЭТ)

$$\frac{C_p}{Q(1 - K_s C_p)} = \frac{1}{Q_\infty \cdot K_L} + \left(\frac{K_L - K_s}{Q_\infty \cdot K_L} \right) C_p,$$

где K_s – константа заполнения мономолекулярного слоя, K_L – константа заполнения полислоев, Q – количество сорбированного вещества, ммоль/г, Q_∞ – максимальная емкость монослоя, ммоль/г, C_p – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³.

– Модель Редлиха–Петерсона

$$\ln \left(\frac{K_R C_p}{Q} - 1 \right) = \ln \alpha + \beta \ln C_p,$$

где K_R – константа равновесия; Q – количество сорбированного вещества, ммоль/г; C_p – равновесная концентрация вещества в растворе, ммоль/дм³, α и β – параметры уравнения Редлиха–Петерсона. На основании экспериментальных данных величин адсорбции Q и соответствующих им равновесных концентраций сапони́на эмпирически подбирались такие значения параметров K_R , α и β , чтобы разница между правой и левой частями линейного уравнения была минимальной.

В табл. 3 представлены параметры уравнений Ленгмюра, Фрейндлиха, БЭТ и Редлиха–Петерсона, рассчитанные графическим способом.

Значения множественных коэффициентов детерминации (R^2) при линеаризации изотерм полимолекулярной адсорбции сапони́на показывают, что сорбция с максимальной вероятностью описывается уравнением Ленгмюра в диапазоне 0.02–1 ммоль/л и уравнением БЭТ в диапазоне 2–17 ммоль/л. Полученные результаты

Таблица 3. Параметры уравнения моделей изотерм адсорбции сапони́на на активированном угле

Параметры модели	Значение		
	ОУ-А	БАУ-А	Norit GAC1240 W
Модель Ленгмюра			
K_L , л/ммоль	0.600±0.004	0.222±0.002	1.490±0.014
R^2	0.993	0.994	0.977
Модель Фрейндлиха			
K_F , (ммоль/г)·(л/ммоль) ^{1/n}	0.020±0.003	0.051±0.004	0.034±0.002
1/n	0.87±0.04	1.11±0.04	1.01±0.05
R^2	0.949	0.962	0.947
Модель БЭТ			
K_L , г/ммоль	2.72±0.05	2.94±0.08	3.47±0.14
K_S , дм ³ /ммоль	0.04±0.01	0.04±0.01	0.04±0.01
R^2	0.982	0.973	0.959
Модель Редлиха–Петерсона			
K_R , л/г	1.44±0.21	1.49±0.28	1.49±0.23
α	9.07±0.23	9.47±0.17	9.47±0.14
β , л/ммоль	0.20±0.03	0.21±0.04	0.21±0.03
R^2	0.853	0.813	0.845

подтверждают выдвинутые ранее предположения о механизме сорбции на активированном угле.

Для расчета теплового эффекта сорбции сапони́на проведена линеаризация изотерм сорбции при различных температурах по уравнению Ленгмюра. Полученные значения констант сорбционного равновесия (K_L) при решении уравнения Ленгмюра графическим способом позволили рассчитать кажущуюся энтальпию сорбции сапони́на (ΔH^*) активированным углем по уравнению Вант-Гоффа:

$$\Delta H^* = \frac{RT_1T_2}{T_1 - T_2} \ln \left(\frac{K_{L2}}{K_{L1}} \right)$$

где K_{L1} и K_{L2} , – константы сорбционного равновесия при температуре системы T_1 и T_2 соответственно, К; $R = 8.31$ Дж/(моль К) – универсальная газовая постоянная.

Термодинамическую константу равновесия можно приравнять к значению коэффициента распределения сапони́на между фазами

$$K_L = \frac{a_{\text{Sap (solid)}}}{a_{\text{Sap (liquid)}}},$$

где a – активности сапони́на в фазе угля и равновесном растворе соответственно.

Для вычисления термодинамической константы равновесия необходимо знать активности сапони́на в двух фазах. Этот расчет вызывает некоторые трудности, связанные с учетом коэффициента активности. Поэтому мы выражали состояние равновесия через кажущуюся константу равновесия:

$$\tilde{K} = \frac{C_{\text{Sap (solid)}}}{C_{\text{Sap (liquid)}}},$$

которая связана с термодинамической величиной через коэффициенты активности следующим образом:

$$K_L = \tilde{K} \cdot \frac{\gamma_{\text{Sap (solid)}}}{\gamma_{\text{Sap (liquid)}}}.$$

Величину $\frac{\gamma_{\text{Sap (solid)}}}{\gamma_{\text{Sap (liquid)}}}$ будем считать постоянной.

При подстановке термодинамической константы равновесия, выраженной через концентрации и коэффициенты активности, в общее уравнение изменения энергии Гиббса в процессе сорбции получим следующее:

$$\Delta G_{\text{р-ия}}^0 = -RT \ln \frac{C_{\text{Sap (solid)}}}{C_{\text{Sap (liquid)}}} - \frac{\gamma_{\text{Sap (solid)}}}{\gamma_{\text{Sap (liquid)}}},$$

Таблица 4. Термодинамические характеристики сорбции в системе водный раствор сапонины – активированный уголь

Марка угля	T, К	$-\Delta G^*$, кДж/моль	$-\Delta H^*$, кДж/моль	$-\Delta S^*$, Дж/(моль К)	$-T\Delta S^*$, кДж/моль
ОУ-А	298	11.6	93.8	275.8	82.2
	313	16.9	93.8	245.6	76.9
БАУ-А	298	15.6	28.1	41.9	12.5
	313	17.9	28.1	32.8	10.3
Norit GAC1240 W	298	16.2	33.2	57.1	17.0
	313	18.7	33.2	46.4	14.5

в котором первый член уравнения представляет собой кажущуюся энергию Гиббса процесса распределения сапонины между углем и раствором [12]. Общий вид уравнения изменения кажущейся энергии Гиббса следующий:

$$\Delta G_{\text{р-ия}}^* = \Delta G_{\text{р-ия}}^0 + RT \ln \frac{\gamma_{\text{Sap (solid)}}}{\gamma_{\text{Sap (liquid)}}},$$

где $\Delta G_{\text{р-ия}}^* = -RT \ln \frac{C_{\text{Sap (solid)}}}{C_{\text{Sap (liquid)}}}$.

Кажущуюся энергию Гиббса сорбции (ΔG^*) сапонины при комнатной температуре рассчитывали по уравнению:

$$\Delta G^* = -RT \ln \tilde{K}$$

В качестве стандартной концентрации для адсорбированного вещества выбрана удельная величина сорбции 1 ммоль/г. Стандартным состоянием сорбата является раствор с концентрацией 1 моль/дм³, обладающий свойствами идеального раствора. Стандартному состоянию адсорбированного вещества соответствует адсорбент, в котором адсорбционные центры полностью заполнены адсорбатом $Q/Q_{\infty} = 1$, а стандартному состоянию адсорбционных центров соответствует адсорбент, в котором все адсорбционные центры свободны $Q/Q_{\infty} = 0$.

Величину энтропийного вклада (ΔS^*) сорбции рассчитывали по уравнению:

$$\Delta S^* = \frac{\Delta H^* - \Delta G^*}{T}$$

Полученные термодинамические характеристики сорбции сапонины на активных углях представлены в табл. 4.

Процесс поглощения сапонины сопровождается выделением теплоты (процесс экзотермический), данное явление характерно для большинства систем органической сорбат – сорбент (табл. 4). Рассчитанные значения величины ΔG^*

подтверждают физический характер адсорбции ($\Delta G^* < 40$ кДж/моль), когда слабо адсорбирующиеся молекулы воды вытесняются из адсорбционного слоя сильно адсорбирующимися молекулами ПАВ [15–17]. Можно полагать, что в основе механизма взаимодействия гликозида с активными углями лежат дисперсионные силы, величина которых в случае поглощения ассоциата может превышать таковую при сорбции единичной молекулы. Эти же силы могут являться причиной агрегации дифильных молекул в фазе гидрофобного сорбата.

В ходе работы методом растровой электронной микроскопии были получены характерные изображения поверхностей активированного угля (рис. 7). На рисунке видно большое количество частиц активированного угля вытянутой пластинчатой формы, приблизительный размер которых лежит в интервале от 1 до 2 мкм (рис. 7а).

Как видно из рис. 7, при адсорбции сапонины с концентрацией ниже ККМ (рис. 7а) на поверхности активированного угля нет видимых изменений, из чего мы можем сделать вывод о заполнении сапонином объема пор сорбента. При увеличении концентрации сапонины до концентрации выше ККМ (рис. 7в) наблюдается процесс полимолекулярного заполнения поверхности углеродного материала, что также подтверждается выбором моделей для описания процесса адсорбции сапонины на поверхности угля.

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2023–2025 годы, проект FZGU-2023-0009.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Толстикова Т.Г., Толстиков А.Г., Толстиков Г.А. Лекарства из растительных веществ. Новосибирск: Гео, 2010. 215 с.
2. Бочков А.Ф., Афанасьев В.А., Заиков Г.Е. Образование и расщепление гликозидных связей. М.: Наука, 1978. 180с.

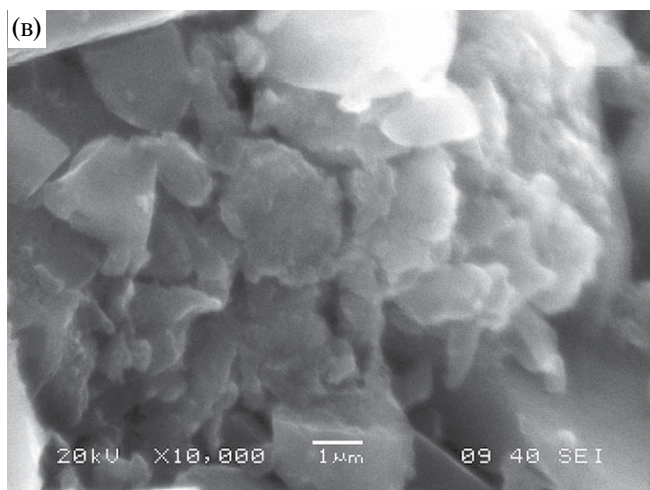
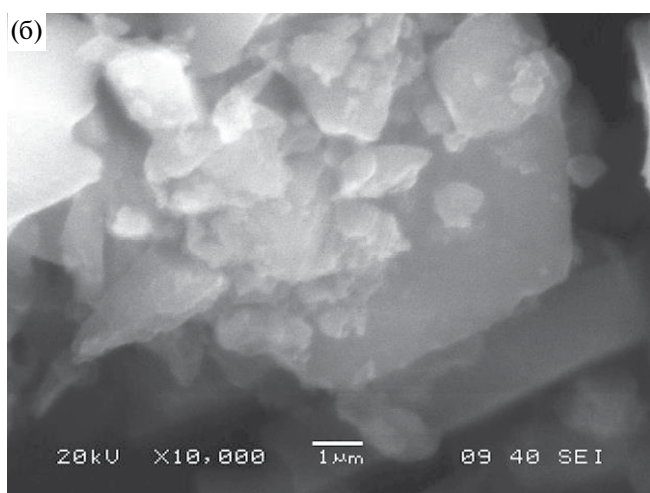
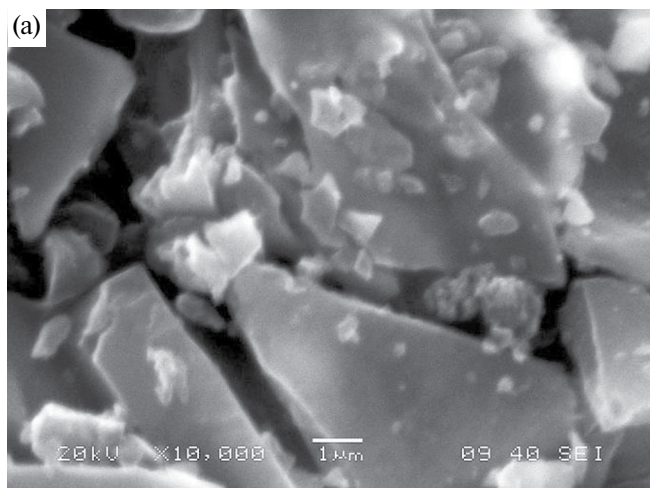


Рис. 7. Топография поверхности активированного угля: $C = 0.4$ (а), 2 (б), 40 мг/мл (в).

3. Яковишин Л.А., Гришковаец В.И., Клименко А.В. и др. // Хим.-фарм. журн. 2014. Т. 48. № 6. С. 37.
4. Яковишин Л.О., Рубинсон М.А. // *Ukrainica Bioorganica Acta*. 2009. Т. 7. № 1. С. 32–35.
5. Яковишин Л.А., Гришковаец В.И., Корж Е.Н. и др. // *Макрогетероциклы*. 2015. Т. 8. Вып. 1. С. 94.
6. Мироненко Н.В., Смусева С.О., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. // *Журн. физ. химии*. 2016. Т. 90. № 12. С. 1870. (Mironenko N.V., Smuseva S.O., Brezhneva T.A., Selemeney V.F. // *Rus. J. of Phys. Chem. A*. 2016. Vol. 90. № 12. P. 2459.) DOI: 10.7868/S0044453716120219
7. Смусева С.О., Мироненко Н.В., Брежнева Т.А. и др. // *Журн. общ. химии*. Санкт-Петербург, 2017. Т. 87. Вып. 8. С. 1367. (Smuseva S.O., Mironenko N.V., Brezhneva T.A. et al. // *Russian J. of Gen. Chem.*. 2017. Vol. 87. № 8. С. 1775.) DOI:10.1134/S1070363217080230
8. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. *Адсорбция органических веществ из воды*. Л.: Химия. Ленингр. отд-ние, 1990. 256 с.
9. Мироненко Н.В., Шкутина И.В., Селеменев В.Ф. // *Изв. ВУЗов. Химия и химическая технология*. 2021. Т. 64. № 4. С.26–33.
10. Иванец М.Г., Савицкая Т.А., Невар Т.Н., Гриншпан Д.Д. // *Неорган. материалы*. 2011. Т. 47. № 10. С. 1170.
11. Максимов А.Ю., Максимова Ю.Г., Кузнецова М.В., и др. // *Прикладная биохимия и микробиология*. 2007. Т. 43. № 2. С. 193.
12. Воронюк И.В., Елисеева Т.В., Свиридова Е.С. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2021. Т. 21. № 1. С. 119. DOI: <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3227>
13. Мироненко Н.В., Шкутина И.В., Калмыкова А.С., Селеменев В.Ф. // *Химия растительного сырья*. Барнаул, 2021. № 4. С. 267. <https://doi.org/10.14258/jcprn.2021049268>
14. Мироненко Н.В., Брежнева Т.А., Селеменев В.Ф. // *Пути и формы совершенствования фармацевтического образования. Актуальные вопросы разработки и исследования новых лекарственных средств: материалы 7-й Международной научно-методической конференции “Фармообразование-2018”*, г. Воронеж, 28–30 марта 2018 г. С. 532.
15. Nikita Chrishel Corda, M. Srinivas Kini // *International Conference on Research in Mechanical Engineering Sciences (RiMES2017)*. 2018. V.144. № 02022. DOI:10.1051/mateconf/201714402022
16. Faria P.C.C., Orfao J.J.M., Pereira M.F.R. // *Water Research*. 2004. № 38. P. 2043–2052. DOI: 10.1016/j.watres.2004.01.034.
17. Wongsooksin K. Adsorption of Homoisoflavonoid and extracted dye from heartwood of *Ceasalpinia Sappan* Linn. on silk fibers and treatment of dye effluent by activated carbons. Suranaree University of Technology. 2008. 279с.