

Профессор Я.И. Коренман, аспирант А.В. Зыков
(Воронеж. гос. ун-т инж. технол.) кафедра физической и аналитической химии,
тел. (473) 255-07-62

Извлечение витаминов группы В водорастворимыми полимерами

Изучены общие закономерности экстракции витаминов группы В из водных сред растворами полимеров (поли-*N*-винилпирролидон, поли-*N*-винилкапролактан). Установлено влияние концентрации полимера и его строения на коэффициенты распределения и степень извлечения витаминов. В результате направленного поиска стабильных двухфазных систем на основе водорастворимых полимеров разработаны эффективные системы для извлечения витаминов группы В из водно-солевых растворов.

General laws of extraction of B vitamins in aquatic environments of the solution of polymers (poly-*N*-vinylpyrrolidone, poly-*N*-vinylcaprolactam) has been studied. The influence of polymer concentration and structure on the distribution coefficients and degree of extraction of vitamins has been established. As a result, the direct search of a stable two-phase systems based on water-soluble polymers has been developed effective systems for the extraction of vitamin B from aqueous salt solutions.

Ключевые слова: витамины, экстракция, водорастворимые полимеры, высаливатели, спектрометрия.

В поливитаминных комплексах, лекарственных препаратах, продуктах функционального назначения содержатся разнохарактерные витамины. Среди них водорастворимые витамины группы В – наиболее распространенные представители биологически активных веществ. Контроль их содержания является актуальной технологической задачей.

Объекты исследования – тиамин гидрохлорид (B_1), рибофлавин (B_2) и рибофлавин-мононуклеотид (B_2^*), пиридоксин гидрохлорид (B_6), цианокобаламин (B_{12}). Витамины группы В – легко растворимые в воде важнейшие биологически активные соединения. Нарушение их содержания в организме человека является одной из причин возникновения патологических процессов, дисфункций различных органов. Витамины группы В нельзя накопить в организме, поэтому их следует пополнять ежедневно. Все эти витамины разрушаются алкоголем, рафинированными сахарами, никотином и кофеином, поэтому многие люди испытывают их дефицит [1].

Для извлечения и концентрирования витаминов группы В применяются гидрофильные и гидрофобные органические растворители [2]. Однако данные о количественных характеристиках экстракции витаминов в таких системах

свидетельствуют об их неэффективности для извлечения целевых компонентов из водных сред.

Наиболее полно современным требованиям, предъявляемым к экстракционным процессам, удовлетворяют двухфазные системы на основе нетоксичных и нелетучих синтетических водорастворимых полимеров. Макромолекулы таких полимеров характеризуются повышенной комплексообразующей способностью по отношению ко многим биологически активным веществам [3]. Кроме того, экстракция экологически безопасными водорастворимыми полимерами, например, поли-*N*-виниламидного ряда позволяет проводить безреагентную экстракцию [4].

Обязательным условием экстракции такими полимерами является введение в водную фазу до экстракции высаливателя, способствующего образованию самостоятельной органической фазы. Высаливающее действие электролитов по отношению к органическим соединениям объясняется уменьшением количества несвязанной воды в водном растворе. Эффективность действия высаливателя зависит как от природы электролита, так и от свойств распределяемого вещества. Соли влияют на диэлектрическую проницаемость среды, ионную силу раствора, повышают количественные характеристики экстракции (коэффициенты распределения и концентрирования, степень извлечения).

Принципиальное значение в экстракционных процессах имеет надмолекулярное структурообразование [5], которое может происходить как в объеме фаз, так и на их границе. Известно, что полимеры поли-N-виниламидного ряда (поли-N-винилпирролидон, поли-N-винилкапролактam) характеризуются высоким сродством к биологически активным веществам, в том числе аминокислотам и витаминам [2, 3, 6]. Выбор водных растворов полимеров в качестве экстрагентов витаминов группы В обусловлен, прежде всего, их гидрофильностью и высокой комплексообразующей способностью по отношению к биологически активным веществам. Ранее изучено межфазное распределение в системах водорастворимые витамины (аскорбиновая, никотиновая, фолиевая кислоты, рутин) – полимер поли-N-виниламидного ряда и установлена эффективность таких экстракционных систем [6, 7].

Цель исследования состоит в изучении закономерностей межфазного распределения витаминов группы В в системах на основе синтетических водорастворимых полимеров и расчете количественных характеристик (например, степени извлечения) экстракции витаминов.

Навески витаминов фармакопейной чистоты массой 0,0020 г взвешивали на аналитических весах, помещали в мерную колбу вместимостью 100 см³ и при перемешивании доводили до метки насыщенным раствором высаливателя. В качестве высаливателя применяли сульфат аммония. Этот электролит оказывает наибольшее высаливающее действие на экстракцию витаминов группы В [8]. Расслаивание системы с сульфатом аммония по сравнению с другими неорганическими солями происходит при меньших концентрациях соли и полимера, что способствует экономичному расходованию реагентов. Установлено, что при использовании в качестве высаливателя (NH₄)₂SO₄ гетерогенность системы не нарушается в широком диапазоне pH.

Для экстракции применяли карбоцепные полимеры ПВП и ПВК со средневязкостными молекулярными массами 18000. Полимеры синтезировали из соответствующих мономеров методом радикальной полимеризации в растворе изопропилового спирта (рис. 1).

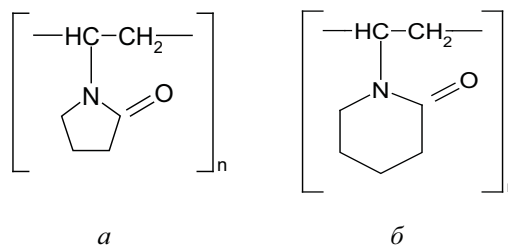


Рис 1. Элементарные звенья: *a* – ПВП; *б* – ПВК

Концентрация полимеров изменялась в интервале 0,01–0,05 г/см³. Предварительные исследования показали, что при увеличении концентрации выше 0,05 г/см³ выпадают хлопья вследствие коагуляции полимера. В водном растворе полимеров образуются ассоциаты, при этом освобождается связанная вода, которая переходит в равновесную водно-солевую фазу. В результате коэффициенты распределения витаминов с увеличением концентрации полимера свыше 0,05 г/см³ возрастают незначительно.

В градуированные пробирки с пришлифованными пробками помещали 20 см³ водно-солевого раствора витамина, 2 см³ водного раствора полимера и экстрагировали 7 мин на вибросмесителе. Этого времени достаточно для установления межфазного равновесия.

Для расслаивания системы экстракты центрифугировали при 1500 об/мин в течение 10 мин. Затем измеряли соотношение объемов равновесных фаз ($r = V_v/V_o$), которое изменялось по сравнению с соотношением исходных объемов вследствие частичной растворимости полимера в воде. Водную фазу отделяли от органической и анализировали методом УФ-спектрофотометрии (спектрофотометр Shimadzu UV mini-1240). Предварительно установлены спектральные характеристики витаминов в насыщенном водно-солевом растворе сульфата аммония: ($\lambda_{\text{хар}}$) составляют 246, 445, 290 и 360 нм для витаминов В₁, В₂ (В₂^{*}), В₆ и В₁₂. В кварцевой кювете ($l = 1$ см) измеряли оптическую плотность водно-солевого раствора при $\lambda_{\text{хар}}$, по градуировочному графику находили концентрацию витамина в водном растворе.

Коэффициенты распределения (D) и степень извлечения (R , %) витаминов в изученных системах вычисляли по известным уравнениям [4]:

$$D = \frac{c_o}{c_a}, \quad R = \frac{D}{D + r} \cdot 100,$$

где r – соотношение равновесных объемов водной и органической фаз.

Рассчитали коэффициенты распределения и степень извлечения витаминов группы В в системах на основе водорастворимых полимеров.

На межфазное распределение витаминов существенное влияние оказывает строение их молекул, наличие в структурах функциональных групп, способных образовывать внутри- и межмолекулярные водородные связи. Образование комплекса между полимером и витамином происходит за счет образования водородных связей между атомом кислорода полимера (неспаренная пара электронов) и атомом водорода в структуре витамина. Установлено, что максимальные экстракционные характеристики достигаются при извлечении витамина В₁₂ раствором ПВП. Надмолекулярное строение молекул витамина В₁₂ в большей мере по сравнению с другими витаминами способствует образованию ассоциатов с компонентами органической фазы.

Линейные зависимости коэффициентов распределения витаминов от концентрации полимеров (таблица) позволяют прогнозировать экстракционные характеристики распределяемых веществ и решать обратную задачу - применять растворы полимеров с известной концентрацией с целью достижения заданной степени извлечения витаминов. Например, при экстракции раствором ПВП с концентрацией 0,35 г/см³ D витаминов В₁, В₂, В₂^{*}, В₆ и В₁₂ равны 2,9, 27,5, 20,4, 7,2 и 398,0. Значения аппроксимации (R^2), полученные с помощью программного обеспечения Excel 2003, близки к единице, что свидетельствует о достоверности приведенных уравнений.

Т а б л и ц а

Расчетные уравнения зависимости коэффициентов распределения витаминов от концентрации полимера

Вита-мин	ПВП		ПВК	
	Уравнение	R^2	Уравнение	R^2
В ₁	$\lg D = 6,30 \cdot C_{\text{ПВП}} + 0,24$	0,938	-	-
В ₂ [*]	$\lg D = 7,95 \cdot C_{\text{ПВП}} + 1,03$	0,974	$\lg D = 6,79 \cdot C_{\text{ПВК}} + 0,99$	0,959
В ₂	$\lg D = 6,92 \cdot C_{\text{ПВП}} + 1,20$	0,978	$\lg D = 5,56 \cdot C_{\text{ПВК}} + 1,14$	0,971
В ₆	$\lg D = 6,64 \cdot C_{\text{ПВП}} + 0,63$	0,957	-	-
В ₁₂	$\lg D = 9,68 \cdot C_{\text{ПВП}} + 2,26$	0,959	$\lg D = 5,37 \cdot C_{\text{ПВК}} + 1,52$	0,982

Установлены закономерности межфазного распределения витаминов группы В в системах синтетический водорастворимый полимер – водно-солевой раствор. Изучено влияние концентрации полимеров на коэффициенты распределения и степень извлечения витаминов. Предложены экстракционные системы для эффективного извлечения витаминов из водных сред с применением водорастворимых полимеров.

ЛИТЕРАТУРА

1. Морозкина, Т.С. Краткое руководство для врачей и студентов медицинской, фармацевтической и биологической специальностей [Текст] / Т.С. Морозкина, А.Г. Мойсеев. – Минск.: ООО «Оскар», 2002. – 112 с.
2. Мокшина, Н.Я. Экстракция аминокислот и витаминов [Текст] / Н.Я. Мокшина. – Воронеж, 2007. – 246 с.
3. Шляхина, Ю.В. Применение водорастворимых полимеров для экстракционного извлечения ароматических аминокислот [Текст] / Ю.В. Шляхина, Н.Я. Мокшина, В.Ю. Хохлов, [и др.] // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2006. – Т.49. – № 6. – С. 20 – 22.
4. Цыплухина, Ю.В. Экстракция α-аминокислот с ароматическими заместителями синтетическими водорастворимыми полимерами [Текст] / Дис... канд. хим. наук. Воронеж: Воронеж. гос. ун-т., 2006. 140 с.
5. Юртов, Е.В. // Сб. «Структурообразование и межфазные явления в системах жидкость – жидкость». М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева. 2001. С.84 – 95.
6. Мокшина, Н.Я. Способ определения аскорбиновой кислоты в водном растворе [Текст] / Н.Я. Мокшина, О.В. Ерина, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов. Патент РФ № 2361202. Заявл. 27.05. 2008. Оpubл. 10.07.2009, Бюл. № 19.
7. Мокшина, Н.Я. Способ определения никотиновой кислоты в водном растворе [Текст] / Н.Я. Мокшина, О.В. Ерина, О.А. Пахомова, Г.В. Шаталов. Патент РФ № 2374642. Заявл. 27.05. 2008. Оpubл. 27.11.2009, Бюл. № 33.
8. Коренман, Я.И. Экстракционное разделение и спектрофотометрическое определение витаминов группы В в бинарных смесях [Текст] / Я.И. Коренман, Н.Я. Мокшина, А.В. Зыков // Хим. технологии. – 2010. – № 5. – С. 288 – 291.