



УДК 541.183

Необменная сорбция аминокислот из индивидуальных растворов и их смесей анионообменником АВ-17-2П (Cl)

Кожухова Е.Ю., Трунаева Е.С., Хохлова О.Н.

ФГБОУ ВПО «Воронежский государственный университет», Воронеж

Поступила в редакцию 09.10.2015 г.

Приведены результаты исследования необменной сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот и их смесей из водных растворов высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в Cl-форме. Выявлены особенности совместной сорбции аминокислот, обусловленные взаимным влиянием сорбционных и протолитических процессов.

Ключевые слова: необменная сорбция, аминокислота, фенилаланин, тирозин, триптофан, гистидин, высокоосновный анионообменник.

Non-exchange sorption of amino acids from individual solutions and their mixtures by anion exchanger AV-17-2P (Cl)

Kozhukhova E.Yu., Trunaeva E.S., Khokhlova O.N.

Voronezh State University, Voronezh

Non-exchange sorption is one of the possible mechanisms of absorption of substances by ion exchangers. Research of the sorption in conditions of the non-exchange absorption by high basic anion exchangers is interesting because the functional groups prevent the absorption of the substance by the sorbent due to the higher ionization degree, on the one hand. The high basic anion exchangers contain a larger amount of water in the sorbent phase in compared to the low basic sorbents which promotes the absorption of substances according to non-exchange mechanism, on the other hand. Therefore the system containing anion exchanger AV-17-2P in Cl-form and aromatic amino acids (tyrosine, tryptophan and histidine) is investigated. The purpose of this work was to study of non-exchange sorption regularity of aromatic and heterocyclic amino acids and their mixtures by anion exchanger AV-17-2P in Cl-form. It should be noted that tyrosine and tryptophan in water solution are presented in the form of zwitter-ion (bipolar ion) (pH 6,3-7,5) and histidine is mainly in the form of a single charged cation (pH 3,5-4,5). Research of non-exchange sorption of amino acids from individual solutions and their mixes was carried out in static conditions by the method of variable concentration.

It is shown that at low concentration of solution the series of sorption selectivity - $\text{Trp}^{\pm} > \text{Phe}^{\pm} > \text{His}^{\pm} > \text{Tyr}^{\pm}$, that corresponds to the series of hydrophobicity of amino acids zwitter-ions, except the histidine (possibly, because of its use in the form of a hydrochloride). It is similar to systems with low basic anion exchangers. The series of sorption $\text{Phe}^{\pm} > \text{Trp}^{\pm} \approx \text{His}^{\pm} > \text{Tyr}^{\pm}$ changes at high concentration of solution. High sorption ability of phenylalanine is related with the formation of associates in solution and sorbent. It determines the features of this amino acid absorption mechanism. It is established that the absorption of tryptophane remains almost unchanged in comparison with the sorption from individual solutions at sorption of a mixture of tryptophane and histidine (hydrochloride), and absorption of histidine decreases due to protolytic interactions in the sorption system.

Keywords: non-exchange sorption, amino acid, high basic anion exchanger.

Введение

Необменная сорбция веществ ионообменниками – один из возможных механизмов поглощения, который реализуется за счет действия специфических сил в сорбенте [1-4]. Исследование необменной сорбции аминокислот и некоторых их смесей проводилось преимущественно на низкоосновных анионообменниках [5-10], поскольку слабый фиксированный электролит в фазе сорбента меньше препятствует поглощению веществ. Исследование сорбции в условиях необменного поглощения на высокоосновных анионообменниках интересно тем, что функциональные группы, с одной стороны, за счет более высокой степени ионизации, препятствуют поглощению вещества сорбентом. С другой стороны, высокоосновные анионообменники содержат большее количество воды в фазе сорбента по сравнению с низкоосновными сорбентами, что будет способствовать поглощению веществ по необменному механизму. Сочетание этих факторов в сорбционных системах, содержащих сложные органические молекулы аминокислот, способных к разнообразным сорбционным и протолитическим взаимодействиям будет определять особенность взаимодействия аминокислот с данным типом анионообменников.

Эксперимент

В работе в качестве сорбента использован высокоосновный анионообменник АВ-17-2П в Cl-форме. В качестве адсорбтивов использовались водные растворы аминокислот: тирозина (α -амино- β -гидроксилфенилпропионовая кислота), триптофана (β -(3-индолил)- α -аминопропионовая кислота) и гистидина гидрохлорида (α -амино- β -имидазолпропионовая кислота (гидрохлорид)). Концентрации триптофана и гистидина составляли 0.0025-0.05 моль/дм³, а тирозина 0.0001-0.0025 моль/дм³. Необходимо отметить, что тирозин и триптофан в водном растворе присутствуют в виде цвиттер-иона (биполярного иона) (pH 6.3-7.5), а гистидин - преимущественно в виде однозарядного катиона (pH 3.5-4.5). Исследование необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов и их смесей проводилось в статических условиях методом переменных концентраций.

Обсуждение результатов

Протекание ионного обмена в данных системах невозможно, так как адсорбтивы присутствовали либо в виде нейтральной частицы (Trp^{\pm} , Tyr^{\pm}), либо в виде коиона (His^+), а анионообменник использовался в Cl-форме, что исключало перезарядку и ионообменное закрепление аминокислот.

На рисунке 1 (а, б) представлены изотермы необменной сорбции исследуемых аминокислот на анионообменнике АВ-17-2П в различных концентрационных интервалах, а так же изотерма поглощения простейшей ароматической аминокислоты - фенилаланина, которая получена ранее [6].

Изотермы имеют плавный практически линейный вид. Сорбция триптофана и гистидина протекает в более широком интервале концентраций по сравнению с тирозином, что связано с малой растворимостью последнего. Предполагаемый механизм необменной сорбции обсуждался ранее [5,7] и заключается в ориентации положительно заряженных аминокислот сорбата к отрицательно заряженному

противоиону хлора с участием молекул воды, т.е. за счет ион-дипольных взаимодействий и водородных связей.

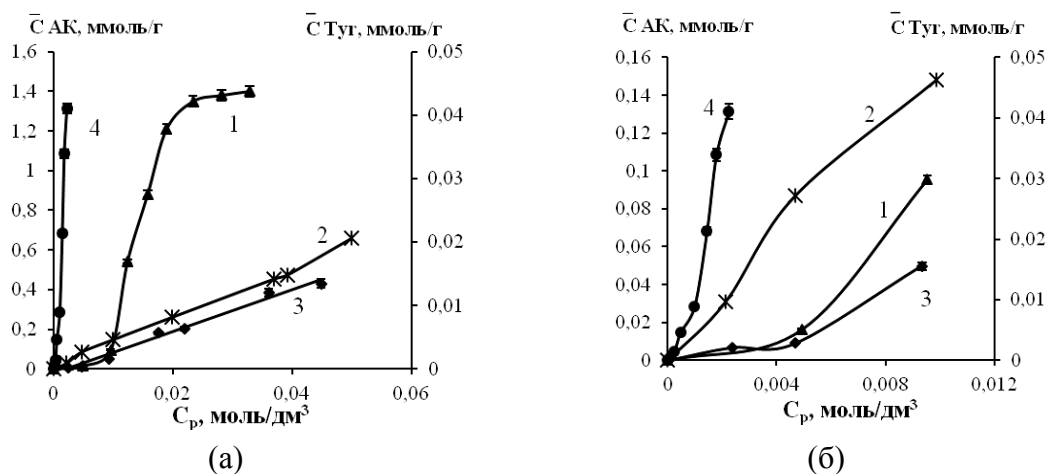


Рис. 1. Изотермы сорбции в широком концентрационном интервале (а) и при низких концентрациях раствора (б) фенилаланина-1, триптофана-2, гистидина-3, тирозина-4 при необменном поглощении высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в СI-форме

При малых концентрациях раствора (рис.1 б) доминирующим является приведенный механизм поглощения и ряд селективности сорбции выглядит как $\text{Trp}^{\pm} > \text{Phe}^{\pm} > \text{His}^{\pm} > \text{Tyr}^{\pm}$, что соответствует ряду гидрофобности цвиттер-ионов аминокислот, за исключением гистидина (вероятно, из-за использования его в виде гидрохлорида), и аналогичен системам с низкоосновными анионообменниками [8]. При высоких концентрациях раствора сорбционный ряд изменяется $\text{Phe}^{\pm} > \text{Trp}^{\pm} \approx \text{His}^{\pm} > \text{Tyr}^{\pm}$. Высокая сорбционная способность фенилаланина в данном случае связана с образованием ассоциатов в растворе и сорбенте и определяет особенности механизма поглощения этой аминокислоты [6,10].

Для характеристики распределения вещества между раствором и сорбентом можно использовать коэффициенты распределения, рассчитываемые по формуле:

$$k = \frac{\bar{C}}{C}, \quad (1)$$

где \bar{C} и C - концентрации в сорбенте и в растворе представлены в моль/дм³, при этом для пересчета концентрации в сорбенте использовали объем набухания анионообменника. Как видно из рис. 2 величины коэффициентов распределения превышают единицу для всех аминокислот, что свидетельствует о преимущественном распределении вещества из раствора в сорбент.

Таким образом, общие закономерности необменной сорбции ароматических и гетероциклических аминокислот высокоосновным анионообменником аналогичны закономерностям поглощения низкоосновными сорбентами.

Поскольку реальные процессы сорбции являются многокомпонентными [11], исследовано необменное поглощение смеси гетероциклических аминокислот - триптофана и гистидина (совместная сорбция смеси фенилаланина и тирозина, а также возможность разделения этих аминокислот изучалась ранее [12,13]).

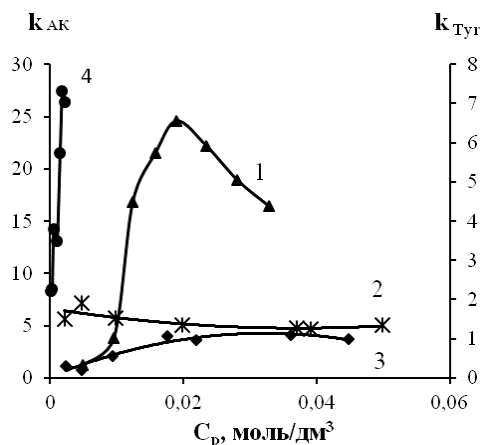


Рис. 2. Концентрационная зависимость коэффициента распределения фенилаланина-1, триптофана-2, гистидина-3, тирозина-4 при необменном поглощении высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в Cl-форме

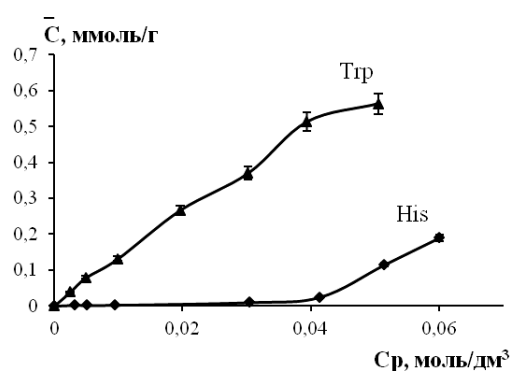


Рис. 3. Изотермы необменной сорбции аминокислот из их смесей анионообменником АВ-17-2П (Cl)+Trp[±]+His[±]

Основным вопросом при исследовании сорбции смеси является взаимное влияние компонентов на сорбцию друг друга.

На рис.3 представлены изотермы сорбции триптофана и гистидина при совместном присутствии в водном растворе в мольном соотношении 1:1. Необходимо отметить, что pH раствора смеси аминокислот составляет 3.5-4.5, что приводит к существованию в растворе преимущественно однозарядного катиона гистидина и преимущественно цвиттер-иона триптофана (примесь катиона составляет не более 7 %). Неизменность существования ионных форм аминокислот в индивидуальных растворах и их смесях позволяет предположить что, механизм сорбции смеси остается прежним по сравнению с индивидуальным раствором.

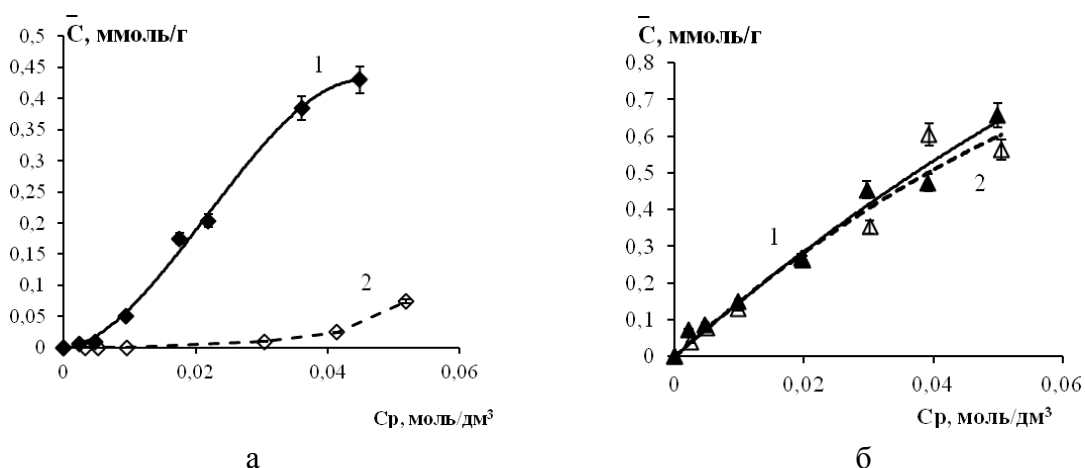


Рис. 4. Изотермы сорбции гистидина (а) и триптофана (б) из индивидуальных растворов (1) и их смесей (2)

Как видно из изотерм, триптофан из смеси сорбируется лучше, чем гистидин, как и в индивидуальных растворах, но различие в сорбции существенно выше,

сорбция триптофана не изменяется, а поглощение гистидина уменьшается в присутствии другой аминокислоты (рис.3, рис. 4).

Из полученных данных (рис.5), можно сделать вывод - гистидин не оказывает влияние на сорбцию триптофана, в то время как триптофан подавляет его сорбцию.

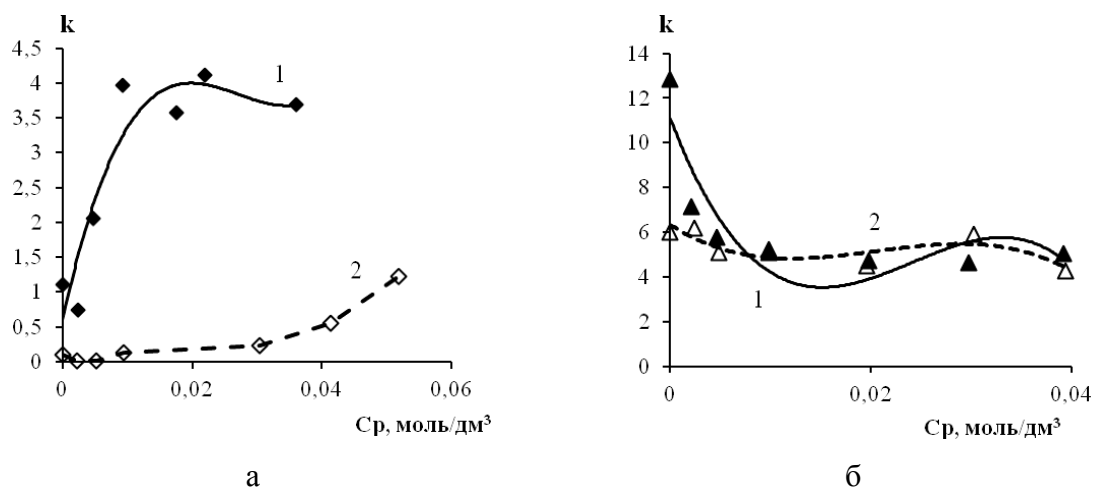


Рис. 5. Концентрационные зависимости коэффициентов распределения гистидина (а) и триптофана (б) при необменной сорбции анионообменником АВ-17-2П в СІ-форме из индивидуальных растворов (1) и их смесей (2)

Поведение триптофана и гистидина при сорбции смеси можно объяснить следующим образом. Поскольку исходный раствор смеси аминокислот имеет кислую среду (рН 3.5-4.5), то помимо аминокислот в процессе сорбции участвуют рН-определяющие ионы - ионы водорода. Установлено, что после сорбции рН раствора имеет менее кислую среду (рН 4.2-6.6), что подтверждает поглощение протона сорбентом. Таким образом, происходит конкурентная сорбция катиона гистидина, цвиттер-иона триптофана и соляной кислоты.

Известно подавление сорбции аминокислот совместным поглощением соляной кислоты [9,14], однако в рассматриваемой трехкомпонентной системе помимо конкурирующих сорбционных равновесий конкурируют и протолитические взаимодействия, возможные как в фазе раствора, так и в фазе сорбента, а ион-дипольные взаимодействия поглощенных веществ осуществляются с сильнодиссоциированной функциональной группой сорбента.

Таким образом, в рассматриваемой системе в силу лучшей сорбционной способности триптофана и соляной кислоты протекает их совместное преимущественное поглощение, при этом происходит перезарядка цвиттер-иона триптофана в катион с последующими более сильными взаимодействием с противоионом хлора в фазе анионообменника. Этому способствует меньшая сила карбоксильной группы триптофана, чем гистидина ($pK_{\text{COOH}}^{\text{Trp}}=2.38$, $pK_{\text{COOH}}^{\text{His}}=1.77$). При этом гистидин остается преимущественно в растворе, частично перезарядаясь в цвиттер-ион.

Исходя из полученных результатов, используя различия в сорбции компонентов смеси, в условиях необменного поглощения на анионообменнике АВ-17-2П в СІ-форме можно проводить разделение гетероциклических аминокислот триптофана и гистидина, проводя десорбцию водой, исключая регенерацию сорбента электролитами.

Заключение

Исследована необменная сорбция гистидина, триптофана и тирозина из водных растворов анионообменником АВ-17-2П в Cl-форме. Выявлен ряд селективности сорбции аминокислот в условиях необменного поглощения при высоких ($(\text{Phe}^+) > \text{Trp}^+ \approx \text{His}^+ > \text{Tyr}^+$) и низких ($\text{Trp}^+ > (\text{Phe}^+) > \text{His}^+ > \text{Tyr}^+$) концентрациях раствора. Установлено, что при сорбции смеси триптофана и гистидина (гидрохлорида) поглощение триптофана остается практически неизменным по сравнению с сорбцией из индивидуальных растворов, а поглощение гистидина уменьшается, что объясняется протолитическими взаимодействиями в сорбционной системе.

Работа выполнена при поддержке Минобрнауки России в рамках государственного задания ВУЗам в сфере научной деятельности на 2014-2016 годы. Проект № 1390.

Список литературы

1. Старобинец Г.Л., Сцепуро Т.И., Максимова С.Г. // Доклады АН БССР. 1983. Т. 27. № 2. С. 138-141.
2. Славинская Г.В., Селеменев В.Ф., Кузнецова Н.С. и др. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2008. № 2. С. 66-70.
3. Бондарева Л.П., Корниенко Т.С., Овсянникова Д.В., Григорова Е.В. // Вестник ВГУИТ. 2014. № 4. С. 151-156.
4. Савельев Е.А., Ковалевская А.Л. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2011. Т. 11. Вып. 6. С. 769-776.
5. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2001. Т. 1. Вып. 6. С. 957-967.
6. Хохлова О.Н. // Журнал физической химии. 2010. Т. 84. № 5. С. 956-959.
7. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Бадичка О.Н. // Журнал физической химии. 2007. Т. 81. № 11. С. 2067-2072.
8. Хохлова О.Н. // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2015. № 2. С. 42-45.
9. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Хохлов В.Ю. // Журнал физической химии. 1999. Т. 73. № 6. С. 1067-1070.
10. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Кузнецова Л.В., Хохлов В.Ю. // Журнал физической химии. 2001. Т. 75. № 11. С. 2011-2015.
11. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионнообменная сорбция биологически активных веществ. СПб, Изд-во С.-Петерб. ун-та. 2008. 154 с.
12. Хохлова О.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2005. Т. 5. Вып. 3. С. 340-346.
13. Хохлов В.Ю., Хохлова О.Н., Борисова И.Н. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2004. Т. 4. Вып. 4. С. 499-507.
14. Карлашова Т.С., Хохлова О.Н., Трунаева Е.С. // «Физико-химические основы ионообменных и хроматографических процессов ИОНИТЫ-2014 и Кинетика и динамика обменных процессов», сборник материалов XIV конференции и Третьего Всероссийского симпозиума с международным участием, 9-14 октября 2014 г., Воронеж, 2014, С. 133-136.

References

1. Starobinec G.L., Scepuro T.I., Maksimova S.G., *Doklady AN BSSR*, 1983, Vol. 27, No 2, pp. 138-141.
2. Slavinskaja G.V., Selemenev V.F., Kuznecova N.S. et al., *Vestnik VGU, Serija:*

- Himija. Biologija. Farmacija*, 2008, No 2, pp. 66-70.
3. Bondareva L.P., Kornienko T.S., Ovsjannikova D.V., Grigorova E.V., *Vestnik VGUIT*, 2014, No 4, pp.151-156.
 4. Savel'ev E.A., Kovalevskaja A.L., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2011, Vol. 11, No 6, pp. 769-776.
 5. Hohlova O.N., Raspopina N.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2001, Vol. 1, No 6, pp 957-967.
 6. Hohlova O.N., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2010, Vol. 84, No 5, pp. 956-959.
 7. Hohlova O.N., Selemenev V.F., Badichka O.N., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2007, Vol. 81, No 11, pp. 2067-2072.
 8. Hohlova O.N., *Vestnik VGU. Serija: Himija. Biologija. Farmacija*, 2015, No 2, pp. 42-45.
 9. Hohlova O.N., Selemenev V.F., Hohlov V.Ju., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 1999, Vol. 73, No 6, pp. 1067-1070.
 10. Hohlova O.N., Selemenev V.F., Kuznecova L.V., Hohlov V.Ju., *Zhurnal fizicheskoy himii*, 2001, Vol. 75, No 11, pp. 2011-2015.
 11. Demin A.A., Chernova I.A., Shataeva L.K. Ionoobmennaja sorbcija biologicheskii aktivnykh veshchestv. SPb, Izd-vo S.-Peterb. un-ta. 2008. 154 p.
 12. Hohlova O.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2005, Vol. 5, No 3, pp. 340-346.
 13. Hohlov V.Ju., Hohlova O.N., Borisova I.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2004, Vol. 4, No 4, pp. 499-507.
 14. Karlashova T.S., Hohlova O.N., Trunaeva E.S. // «Fiziko-himicheskie osnovy ionoobmennyykh i khromatograficheskikh processov IONITY-2014 i Kinetika i dinamika obmennyykh processov», sbornik materialov XIV konferencii i Tre't'ego Vserossijskogo simpoziuma s mezhdunarodnym uchastiem, 9-14 oktjabrja 2014 g., Voronezh, 2014, pp. 133-136.

Кожухова Евгения Юрьевна – магистр кафедры аналитической химии, Воронежский Государственный Университет, Воронеж.

Трунаева Евгения Сергеевна – аспирант кафедры аналитической химии, Воронежский Государственный Университет, Воронеж.

Хохлова Оксана Николаевна – доцент кафедры аналитической химии, к.х.н., Воронежский Государственный Университет, Воронеж.

Kozhukhova Eugenia Yu. – master, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh. e-mail: kozh_gen.777@mail.ru

Trunaeva Eugenia S. – postgraduate student, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh. e-mail: evgeniya.tru@bk.ru

Khokhlova Oksana N. – associate professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: okxox@yandex.ru