



УДК 541.

## Необменная сорбция многокомпонентных аминокислотных смесей анионообменником АВ-17-2П (Cl)

Трунаева Е.С., Хохлова О.Н.

*ФБГОУ ВО «Воронежский государственный университет», Воронеж*

Поступила в редакцию 11.01.2017 г.

Представлены результаты исследования необменной сорбции аминокислот и их смесей из водных растворов анионообменником АВ-17-2П (Cl). Показано, что на величину сорбции аминокислоты влияет определенное свойство сопутствующего цвиттерлита - стерический фактор, гидрофобность бокового радикала или растворимость.

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

## Non-exchange sorption of amino acids from multicomponents mixtures by anion exchanger АВ-17-2P (Cl)

Trunaeva E.S., Khokhlova O.N.

*Voronezh State University, Voronezh*

Consideration of sorption of substances by ion exchangers shows that non-exchange absorption is the independent process which is of interest to a research than ionic exchange. There are enough of works devoted to non-exchange sorption of amino acids by ion exchangers, however, there are theoretical and practical interest to study non-exchange sorption in multicomponent systems. Identification of mutual influence of components will allow to develop and optimize reagentless methods of separation of substances on ion exchangers.

The sorption equilibrium in which «n» of components simultaneously involved can be described as a set of «n» of sorption processes, independent from each other ideally. However for real processes it not so, therefore, accounting for the nonideal behavior of sorbed substances in multicomponent systems and to determine the impact of components on each other are the most important issue of the theory and practice of sorption processes.

The purpose of work was to study of regularity of non-exchange sorption of multicomponent mixtures of amino acids by high-basic anion exchanger AV-17-2P in a Cl-form and to evaluate the influence of amino acids properties on their sorption characteristics.

The research of non-exchange sorption of amino acids from individual solutions and their mixtures was carried out in static conditions by method of variable concentration at 293 K from water solutions in which the investigated amino acids are in the form of neutral particles or koinov (histidine), recharge of sorbate and ionic exchange are excluded and non-exchange sorption occurs. Determination of tyrosine, phenylalanine, histidine and tryptophan in a mixture was performed by means of spectrophotometer.

It is established that the mutual influence of sorbed aromatic and heterocyclic amino acids from mixtures in water solutions in case non-exchange sorption by anion exchanger AV-17-2P (Cl) is determined by a certain property of the additional zwitterion - size factor, hydrophobicity of lateral radical, or solubility.

**Keywords:** non-exchange sorption, amino acid, phenylalanine, tyrosine, tryptophane, histidine, high basic anion exchanger.

## Введение

Рассмотрение процесса сорбции веществ ионообменниками показывает, что необменное поглощение проявляет себя как самостоятельный процесс, представляющий не меньший интерес для исследования, чем ионный обмен. Существует достаточное количество работ, посвященных необменной сорбции аминокислот ионообменниками, однако представляет теоретический и практический интерес исследование необменной сорбции в многокомпонентных системах. Выявление взаимного влияния компонентов позволит разработать и оптимизировать безреагентные методы разделения веществ на ионообменниках.

Сорбционное равновесие, в котором одновременно участвует  $n$  компонентов, можно описывать как совокупность  $n$  сорбционных процессов, в идеальном случае независимых друг от друга. Однако для реальных процессов это не так, поэтому учет неидеальности поведения сорбируемых веществ в многокомпонентных системах и определение влияния компонентов друг на друга являются одними из важнейших вопросов теории и практики сорбционных процессов. Целью работы являлось исследование закономерности необменной сорбции многокомпонентных смесей аминокислот высокоосновным анионообменником АВ-17-2П в СI-форме и оценка влияния свойств аминокислот на их сорбционные характеристики.

## Эксперимент

В работе использован сильноосновный монофункциональный анионообменник макропористого типа, характеризующийся гетерогенностью структуры и обладающий сильно разветвленной внутренней поверхностью пор АВ-17-2П в СI-форме с полной обменной емкостью 2 ммоль·экв/г. В качестве сорбатов использовались ароматические аминокислоты: тирозин ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -гидроксилфенилпропионовая кислота), фенилаланин ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -фенилпропионовая кислота) и гетероциклические - триптофан ( $\beta$ -(3-индолил)- $\alpha$ -аминопропионовая кислота) и гистидин ( $\alpha$ -амино- $\beta$ -имидазолпропионовая кислота (гидрохлорид)). Концентрации тирозина составляли 0.0001-0.0025 моль/дм<sup>3</sup>, а фенилаланина, триптофана и гистидина 0.0025-0.05 моль/дм<sup>3</sup>. Необходимо отметить, что тирозин и триптофан в водном растворе присутствуют в виде цвиттер-иона (биполярного иона) (рН 6.3-7.5), а гистидин - преимущественно в виде однозарядного катиона (рН 3.5-4.5).

Исследование необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов и их смесей (в молярном соотношении 1:1) проводилось в статических условиях методом переменных концентраций при температуре 293 К из водных растворов, в которых исследуемые аминокислоты находятся в виде нейтральных частиц или коионов (гистидин), что исключает перезарядку сорбата и ионный обмен и протекает необменная сорбция.

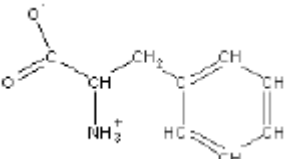
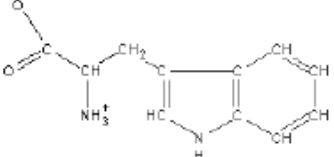
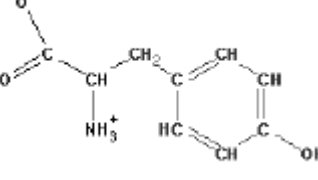
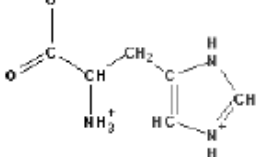
Определение содержания тирозина, фенилаланина, гистидина и триптофана в смеси осуществляли спектрофотометрически с учетом аддитивности аналитического сигнала компонентов в смеси [1,2]. Содержание вещества в сорбенте рассчитывали по разности концентраций раствора до и после сорбции с учетом массы и объема контактирующих фаз.

## Обсуждение результатов

Для определения закономерностей необменной сорбции индивидуальных и смешанных растворов аминокислот анионообменником АВ-17-2П (СI) были проана-

лизированы такие характеристики сорбата, как молекулярная масса, растворимость и гидрофобность. Физико-химические характеристики аминокислот представлены в таблице 1.

Таблица 1. Некоторые физико-химические характеристики аминокислот

Сорбат	Структура	Молекулярная масса, моль/г	Растворимость в H <sub>2</sub> O, г/100г H <sub>2</sub> O	Гидрофобность боковой группы [3]
Фенилаланин (имеет неполярный гидрофобный незаряженный боковой радикал)		165	3.00	9.1
Триптофан (имеет полярный гидрофобный незаряженный боковой радикал)		204	1.10	11.3
Тирозин (имеет полярный гидрофильный незаряженный боковой радикал)		181	0.05	4.4
Гистидин (имеет полярный гидрофильный заряженный боковой радикал)		155	4.19	1.0

Значимой характеристикой, влияющей на сорбцию аминокислот, является гидрофобность бокового радикала. Гидрофобность является свойством неполярных молекул и химических групп, она отражает их тенденцию растворяться в неполярных растворителях. Мерой гидрофобности вещества принято считать его коэффициент распределения между органическим растворителем и водой. Наиболее полная систематизация гидрофильно-гидрофобных характеристик принадлежит С. Hansch, который использовал в качестве неполярного растворителя октанол. Его данные показывают, что самой гидрофильной аминокислотой является глицин — цвиттер-ион, не имеющий боковой группы. Все остальные аминокислоты более гидрофобны и перемещаются в неполярное окружение с меньшими затратами энергии [3,4]. Необходимо отметить, что из рассматриваемых цвиттерлитов триптофан является самой гидрофобной и наиболее крупной аминокислотой, тирозин наименее растворимой в водных растворах, а фенилаланин является мицеллообразующим веществом.

Прежде чем рассматривать сорбцию и взаимное влияние аминокислот в смесях, необходимо выявить некоторые особенности поглощения аминокислот из индивидуальных водных растворов. Закономерности необменной сорбции аминокислот из индивидуальных растворов исследованы ранее и освещены в литературе [5,6]. Особенности сорбции аминокислот определяет ряд факторов:

- малая растворимость, а, следовательно, узкий диапазон исследуемых концентраций;

- закрепление в сорбенте с помощью слабых специфических сил (ион-дипольные и гидрофобные взаимодействия, водородные связи).

Это обуславливает малое количество сорбируемой аминокислоты особенно по сравнению с общим количеством функциональных групп в фазе сорбента. Поэтому изотермы имеют практически линейный вид без выхода на плато за исключением фенилаланина, для которого характерно мицеллообразование [7,8] и падение сорбции после ККМ.

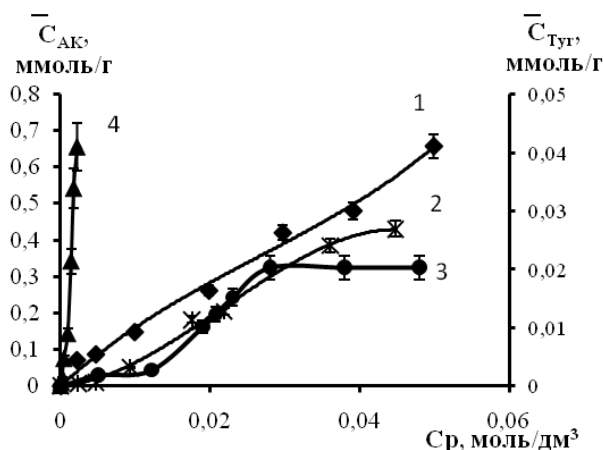


Рис. 1. Изотермы необменной сорбции триптофана (1), гистидина (2), фенилаланина (3), тирозина (4) АВ-17-2П (Cl)

По сорбционной способности рассматриваемые аминокислоты располагаются в ряд триптофан>гистидин>фенилаланин>тирозин. Изучение механизма поглощения аминокислот из индивидуальных растворов рассмотрено ранее [9,10].

Известно [11], что из смеси каждый компонент адсорбируется в меньшем количестве, чем из индивидуального раствора, причем из смеси двух веществ сильнее адсорбируется тот компонент, который сильнее адсорбируется из индивидуального раствора. Однако для каждой смеси особенности поглощения будут определяться как качественным, так и количественным составом.

Для рассмотрения взаимного влияния при сорбции аминокислот из смесей составлены возможные пары цвиттерлитов, однако поскольку тирозин и триптофан имеют близкие характеристические длины волн и спектрофотометрическое определение их при совместном присутствии в растворе невозможно, то эту смесь аминокислот не рассматривали.

На рис.2-5 представлены изотермы сорбции каждой из аминокислот в присутствии добавочной и зависимости количества поглощенной аминокислоты в смесях от природы сопутствующего сорбата при необменной сорбции анионообменником АВ-17-2П (Cl). Поглощение аминокислот из смесей всегда меньше, чем из индивидуальных растворов за исключением триптофана.

Гистидин является самой маленькой, гидрофильной аминокислотой, выступающей в системе как коион, поэтому его сорбционные характеристики наиболее чувствительны к присутствию других аминокислот. При исследовании совместной сорбции гистидина с фенилаланином, тирозином и триптофаном (рис. 2) установлено, что сорбция гистидина подавляется при увеличении размеров (массы и объема) сопутствующей аминокислоты. Действие стерического фактора наиболее выражено в присутствии триптофана – наиболее крупной и гидрофобной аминокислоты со стабильными сорбционными характеристиками.

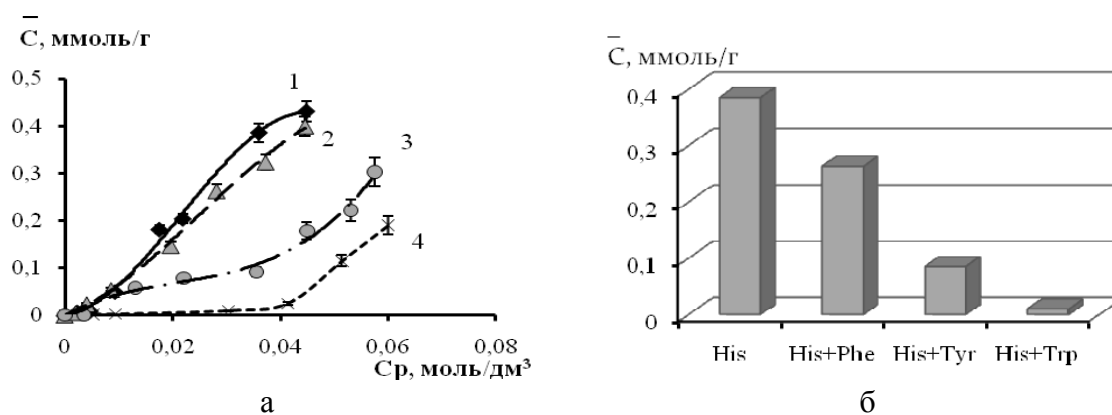


Рис. 2. Изотермы необменной сорбции (а) и количество поглощенного гистидина при  $C_p=3 \cdot 10^{-2}$  М (б) из индивидуальных растворов (1), из смесей с фенилаланином (2), тирозином (3), триптофаном (4) анионообменником АВ-17-2П (Cl)

Общие закономерности поглощения фенилаланина как из индивидуальных растворов, так и из смеси с аминокислотами сохраняются – изотермы имеют вид, характерный для поглощения мицеллообразующих веществ [7-10]. Влияние дополнительной аминокислоты определяется ее гидрофобностью. Чем менее гидрофобна аминокислота, тем большее влияние она оказывает на разрушение мицелл фенилаланина в сорбенте. Таким образом, по влиянию на сорбцию фенилаланина аминокислоты располагаются в ряд: гистидин>тирозин>триптофан (рис. 3).

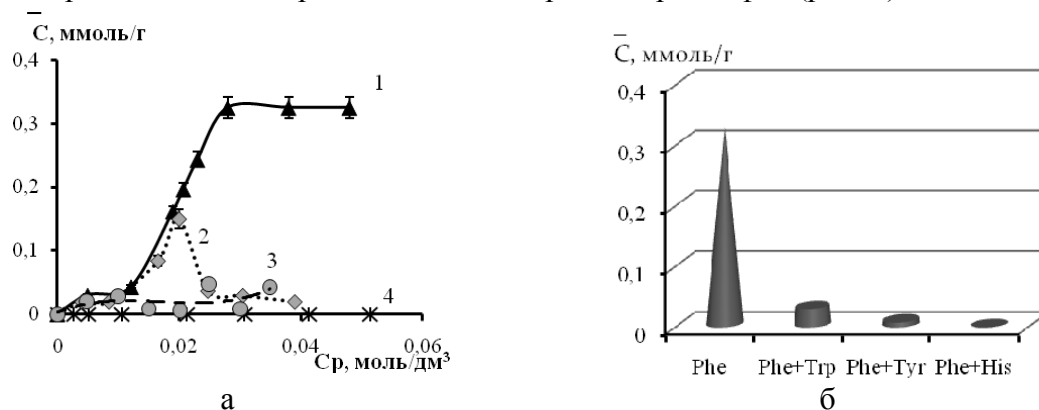


Рис.3. Изотермы необменной сорбции (а) и количество поглощенного фенилаланина при  $C_p=3 \cdot 10^{-2}$  М (б) из индивидуальных растворов (1), из смесей с триптофаном (2), тирозином (3), гистидином (4) анионообменником АВ-17-2П (Cl)

Для тирозина сорбция подавляется тем больше, чем сильнее сорбируется сопутствующая аминокислота. Поэтому в смеси с фенилаланином при высоких концентрациях поглощение тирозина падает от двух до четырех раз, а с гистидином сорбируется в следовых количествах (рис. 4).

Сорбция триптофана в присутствии других аминокислот постоянна. Вероятно, стабилизирующий эффект обусловлен, помимо вклада ион-дипольных и водородных связей, гидрофобными взаимодействиями радикала аминокислоты и матрицы сорбента. Таким образом, наличие сопутствующего цвиттерлита с боковым радикалом разной природы не влияет на процессы, протекаемые в системах с участием триптофана (рис. 5).

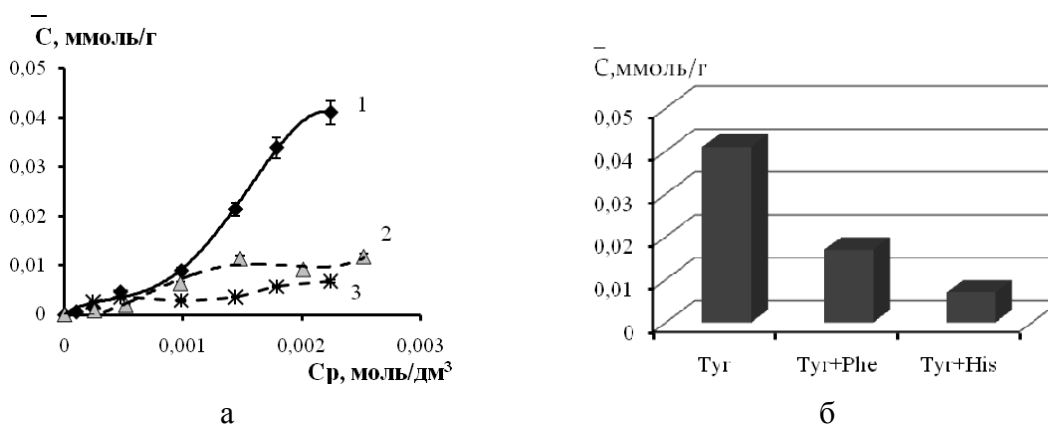


Рис. 4. Изотермы необменной сорбции (а) и количество поглощенного тирозина при  $C_p=22 \cdot 10^{-4}$  М (б) из индивидуальных растворов (1), из смеси с фенилаланином (2), гистидином (3) анионообменником АВ-17-2П (СI)

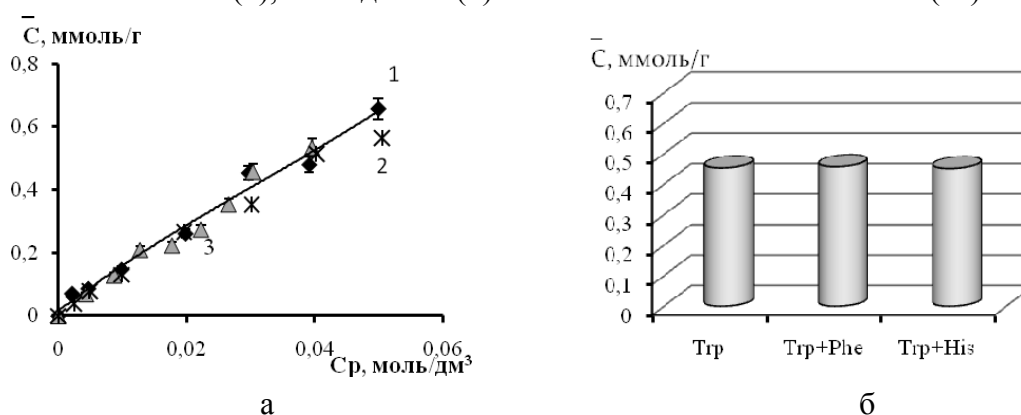


Рис. 5. Изотермы необменной сорбции (а) и количество поглощенного триптофана при  $C_p=3 \cdot 10^{-2}$  М (б) из индивидуальных растворов (1), из смесей с гистидином (2), фенилаланином (3) анионообменником АВ-17-2П (СI)

## Заключение

Установлено, что взаимное влияние сорбируемых ароматических и гетероциклических аминокислот из смесей в водных растворах при необменном поглощении анионообменником АВ-17-2П (СI) определяется определенным свойством сопутствующего цвиттерлита - стерическим фактором, гидрофобностью бокового радикала или растворимостью.

## Список литературы

1. Казначеев А.В., Хохлова О.Н., Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю. и др. // *Журнал аналитической химии*. 2000. Т. 55. № 4. С. 375-377.
2. Рошаль Е.Р. // *Химико-фармацевтический журнал*. 1980. Т. 14. № 6. С. 110-114.
3. Демин А.А., Чернова И.А., Шатаева Л.К. Ионобменная сорбция биологически активных веществ. СПб. Изд-во С.-Петербур. ун-та. 2008. 154 с.
4. Селеменов В.Ф., Хохлов В.Ю., Бобрешова О.В. Физико-химические основы сорбционных и мембранных методов выделения и разделения аминокислот. Воронеж, Изд-во Воронеж. гос. ун-та. 2001. 300 с.
5. Кожухова Е.Ю., Трунаева Е.С., Хохлова О.Н. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2015. Т. 15. № 5. С. 657-663.

6. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Бадичка О.Н. // *Журнал физической химии*. 2007. Т. 81. № 11. С. 2067-2072.

7. Голева Е.А., Васильева В.И., Селеменев В.Ф., Кузнецов В.А. и др. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2016. Т. 16. № 5. С. 640-652.

8. Хохлова О.Н., Селеменев В.Ф., Кузнецова Л.В., Хохлов В.Ю. // *Журнал физической химии*. 2001. Т. 75. № 11. С. 2011-2015.

9. Хохлова О.Н., Распопина Н.Г. // *Сорбционные и хроматографические процессы*. 2001. Т. 1. Вып. 6. С. 957-967.

10. Трунаева Е.С., Хохлова О.Н., Хохлов В.Ю. // *Журнал структурной химии*. 2015. Т. 56. № 6. С. 1111-1115.

11. Когановский А.М., Клименко Н.А., Левченко Т.М., Рода И.Г. Адсорбция органических веществ из воды. Л. Химия. 1990. 256 с.

## References

1. Kaznacheev A.V., Khokhlova O.N., Selemenev V.F., Khokhlov V.Yu. et al., *Zhurnal analiticheskoi khimii*. 2000, Vol. 55, No 4, pp. 375-377.

2. Roshal' E.R., *Khimiko-farmatsevticheskii zhurnal*, 1980, Vol. 14, No 6, pp. 110-114.

3. Demin A.A., Chernova I.A., Shataeva L.K. Ionoobmennaya sorbtsiya biologicheskii aktivnykh veshchestv, SPb, Izd-vo S.-Peterb. un-ta, 2008, 154 p.

4. Selemenev V.F., Khokhlov V.Yu., Bobreshova O.V. Fiziko-khimicheskie osnovy sorbtsionnykh i membrannykh metodov vydeleniya i razdeleniya aminokislot, Voronezh, Izd-vo Voronezh. gos. un-ta, 2001, 300 p.

5. Kozhukhova E.Yu., Trunaeva E.S., Khokhlova O.N., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2015, Vol. 15, No 5, pp. 657-663.

**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

6. Khokhlova O.N., Selemenev V.F., Badichka O.N., *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2007, Vol. 81, No 11, pp. 2067-2072.

7. Goleva E.A., Vasil'eva V.I., Selemenev V.F., Kuznetsov V.A. et al., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2016, Vol. 16, No 5, pp. 640-652.

8. Khokhlova O.N., Selemenev V.F., Kuznetsova L.V., Khokhlov V.Yu., *Zhurnal fizicheskoi khimii*, 2001, Vol. 75, No 11, pp. 2011-2015.

9. Khokhlova O.N., Raspopina N.G., *Sorbtsionnye i khromatograficheskie protsessy*, 2001, Vol. 1, No 6, pp. 957-967.

10. Trunaeva E.S., Khokhlova O.N., Khokhlov V.Yu., *Zhurnal strukturnoi khimii*, 2015, Vol. 56, No 6, pp. 1111-1115.

11. Koganovskii A.M., Klimenko N.A., Levchenko T.M., Roda I.G. Adsorbtsiya organicheskikh veshchestv iz vody. L., Khimiya, 1990, 256 p.

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

**Khokhlova Oksana N.** – associate professor, department of analytical chemistry, Voronezh State University, Voronezh, e-mail: [okhox@yandex.ru](mailto:okhox@yandex.ru)