

НЕКОТОРЫЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭКСТРАКЦИИ ГИСТИДИНА ПОЛИ-N-ВИНИЛПИРРОЛИДОМ С РАЗЛИЧНОЙ ВЕЛИЧИНОЙ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ

Д. В. Быковский¹, Г. В. Шаталов¹, Н. Я. Мокшина²

¹ Воронежский государственный университет

² Военный авиационный инженерный университет

Поступила в редакцию 15.08.2009 г.

Аннотация. С целью эффективного извлечения гистидина из водных сред изучена экстракция аминокислоты поли-N-винилпирролидоном с различными значениями молекулярной массы. Рассчитаны коэффициенты распределения гистидина в двухфазных системах и степень извлечения аминокислоты. Установлены оптимальные условия экстракции и определения гистидина в водных растворах.

Ключевые слова: экстракция, аминокислота, гистидин, поли-N-винилпирролидон, степень извлечения, коэффициент распределения.

Abstracts. For the purpose of effective extraction histidine from water environments extraction aminoacids by various molecular weights poly-N-vinylpyrrolidone with has been studied. Distribution factors histidine in biphasic systems and degree of extraction of aminoacids are calculated. Optimum conditions extraction and definitions histidine in water solutions are established.

Keywords: extraction, aminoacid, histidine, poly-N-vinylpyrrolidone, extraction degree, distribution factor.

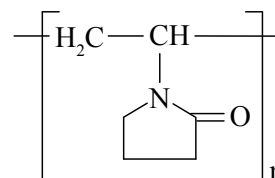
ВВЕДЕНИЕ

Гистидин относится к незаменимым аминокислотам. Важной задачей является выделение гистидина из различных водных сред с целью последующего практического использования в фармпрепаратах и биологически активных добавках. Решение данной задачи связано с применением жидкостной экстракции в сочетании с различными физико-химическими методами определения аминокислот [1, 2]. Сведения об экстракции гистидина в двухфазных системах в литературе практически отсутствуют [3]. Достижение максимальных количественных характеристик экстракции (коэффициентов распределения D и степени извлечения R аминокислоты) зависит от природы экстрагента, высаливателя и условий проведения процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для извлечения гистидина из водных сред в качестве экстрагента применяли синтезированный поли-N-винилпирролидон (ПВП), различающийся значениями молекулярной массы, а так же использовали медицинский ПВП с молекулярной массой $1,0 \cdot 10^4$. Полимеризацию N-винилпирролидона (ВП) проводили в растворе по радикальному механизму. Изменение концентрации ВП (табл. 1) по-

зволило получить полимеры с молекулярной массой в интервале $(18—94) \cdot 10^3$. Выход полимеров в условиях эксперимента составил свыше 70 %.



Характеристическую вязкость полимеров определяли в вискозиметре с висязим уровнем. Значения молекулярных масс рассчитывали по уравнению Марка-Куна-Хаувинка с учетом констант согласно [4].

Для определения концентрации гистидина в водной фазе после экстракции и построения градуировочного графика учитывали полосы поглощения $\lambda = 211$ нм для гистидина. Данные УФ-спектроскопии получали на приборе «Suimadzy» в кварцевых кюветах, толщиной 1 см, в диапазоне 190—300 нм. Параметры регистрации: ширина щели 0,5 мм, режим slow, интервал регистрации 0,5 нм.

ОБСУЖДЕНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ

Полнота выделения полимера в отдельную фазу зависит от растворимости высаливателя и высокомолекулярного соединения в воде, а также

Влияние концентрации *N*-винилпирролидона в изопропаноле на величину молекулярной массы полимера ($[ДАК] = 1 \cdot 10^{-2}$ моль/л, 65° С, 8 ч)

№, п/п	Концентрация ВП		Характеристическая вязкость η , г/дл (25° С, этанол)	Молек. масса, $M_n \cdot 10^{-3}$
	Масс. %	С, моль/л		
1	10	9,4	0,16	18
2	15	14,1	0,21	26
3	20	18,7	0,36	52
4	25	23,5	0,44	70
5	30	28,2	0,56	94

от растворимости электролита в экстрагенте [5]. Известно, что легко растворимые сульфит натрия и сульфат аммония, примененные в качестве высаливателя, обеспечивают наиболее полное выделение полимера в отдельную фазу. Скорость расслаивания системы водорастворимый полимер — водно-солевой раствор также зависит от молекулярной массы экстрагента. С повышением M_n уменьшается количество полимера, необходимое для образования гетерогенной системы [6].

Изучение экстракции гистидина из водно-солевых растворов ПВП (табл. 2, рис. 1, 2) проводили при разных соотношениях (f) водной фазы и экстрагента. Установлено, что оптимальным значением величины f является соотношение 5 : 2 при экстракции ПВП как в присутствии всех использованных высаливателей, так и полимеров с различными молекулярными массами.

Установлено, наибольшие значения коэффициентов распределения D гистидина получены для системы ПВП — $(NH_4)_2SO_4$ при соотношении объемов фаз 5:2 и молекулярной массе полимера $10 \cdot 10^3$. Максимальная степень извлечения гистидина достигает 91%. В этих же условиях, но в присутствии сульфита натрия, степень извлечения аминокислоты составляет 85%. Следует отметить, что применение других соотношений объемов фаз менее эффективно. С увеличением молекулярной массы полимера эффективность извлечения аминокислоты снижается (рис. 1, 2).

На рис. 2 приведены билогарифмические зависимости коэффициентов распределения гистидина от молекулярной массы полимера. Линейный характер полученных зависимостей позволяет прогнозировать экстракционные характеристики аминокислоты. Например, при экстракции полимером

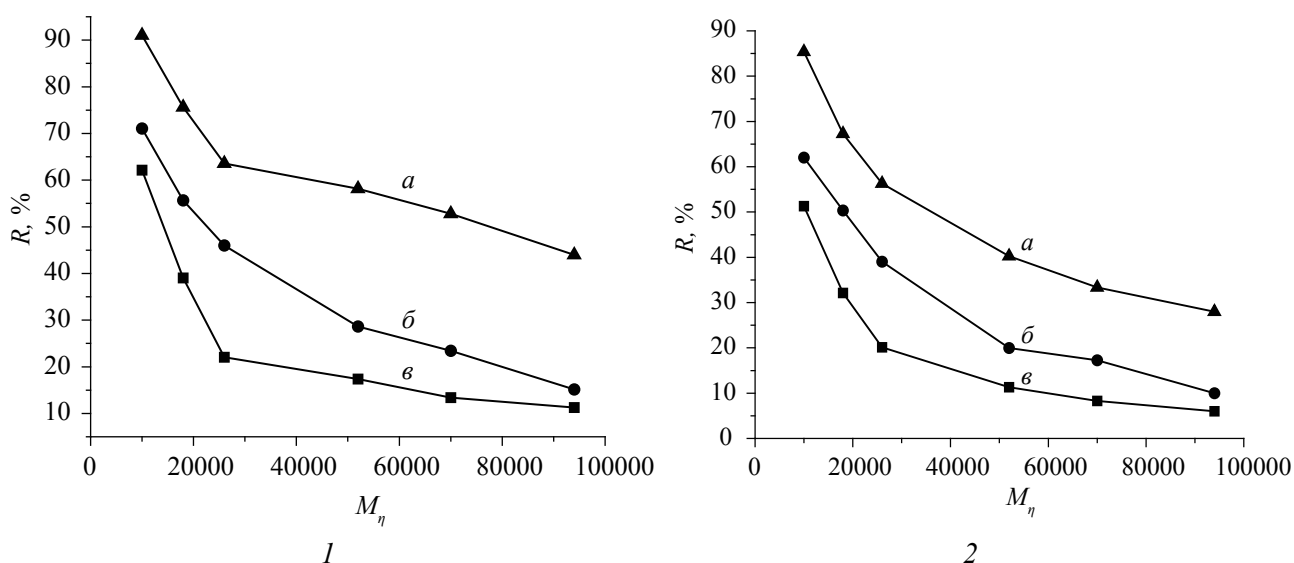


Рис. 1. Зависимость степени извлечения (R) гистидина от молекулярной массы ПВП при экстракции с $(NH_4)_2SO_4$ (1) и Na_2SO_3 (2) при соотношениях фаз 5 : 2 (а), 5 : 1 (б), 10 : 1 (в)

Экстракционные характеристики гистидина

Высаливатель	Мол. масса, $M_{\eta} \cdot 10^{-3}$	Исходное соотношение фаз, $f_{\text{исх}}$	Коэффициент распределения, D	Степень извлечения, R %
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10	5 : 1	34,4	71,1
	18		17,6	55,6
	26		11,9	46,0
	52		5,6	28,6
	70		4,3	23,4
	94		2,5	15,2
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10	5 : 2	91,0	91,0
	18		27,9	75,6
	26		15,7	63,5
	52		12,5	58,1
	70		10,1	52,8
	94		7,1	44,0
$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	10	10 : 1	43,4	62,1
	18		17,0	39,1
	26		7,5	22,0
	52		5,6	17,4
	70		4,1	13,4
	94		3,4	11,2
Na_2SO_3	10	5 : 1	17,9	62,0
	18		11,1	50,3
	26		7,0	30,0
	52		2,8	30,0
	70		2,3	17,3
	94		1,2	10,0
Na_2SO_3	10	5 : 2	39,5	85,4
	18		13,9	67,3
	26		8,7	56,3
	52		4,6	40,2
	70		3,4	33,3
	94		2,6	28,0
Na_2SO_3	10	10 : 1	18,2	51,3
	18		8,2	32,1
	26		4,4	20,2
	52		2,2	11,3
	70		1,6	8,3
	94		1,1	6,0

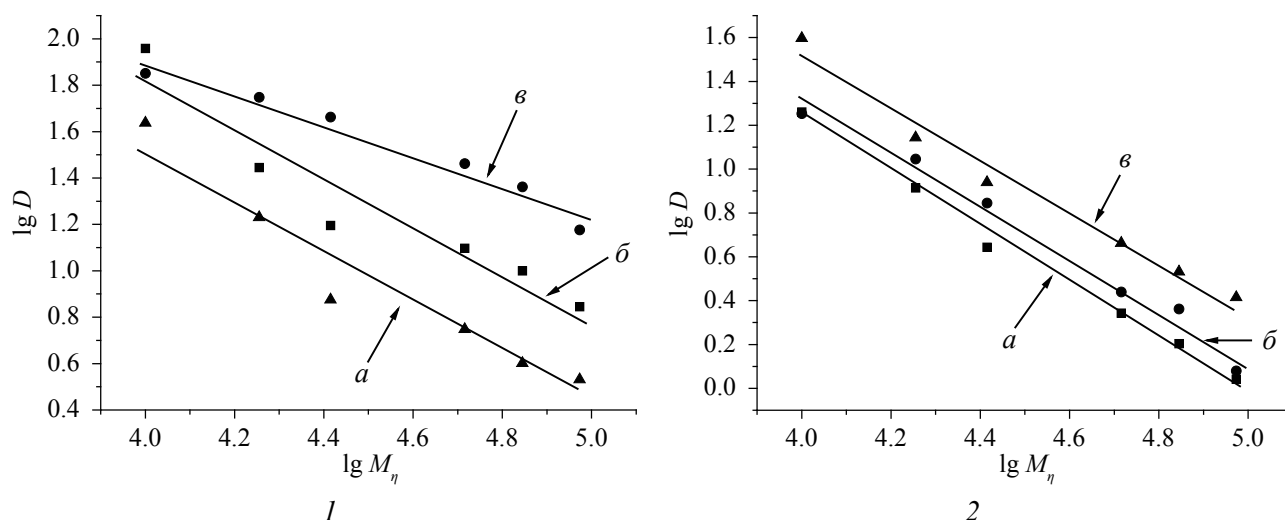


Рис. 2. Билогарифмические зависимости коэффициентов распределения (D) гистидина от молекулярной массы ПВП при экстракции с $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ (1) и Na_2SO_3 (2); соотношение фаз: 10:1 (а); 5:1 (б); 5:2 (в)

с молекулярной массой $17 \cdot 10^3$ в присутствии $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ коэффициент распределения гистидина составляет 40,2.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты изучения экстракции гистидина поли-N-винилпирролидоном, различающегося величиной молекулярной массы в интервале $(10\text{—}94) \cdot 10^3$, позволили выявить оптимальные условия выделения аминокислоты из водных растворов. Показано, что значение величины молекулярной массы ПВП, оказывает существенное влияние на количественные характеристики экстракции. Установлена максимальная степень извлечения гистидина, достигающая 91 % при молекулярной массе ПВП $1,0 \cdot 10^4$.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Золотов Ю. А. Разделение и концентрирование в химическом анализе / Ю. А. Золотов // Рос.хим. журн. — 2005. — Т. XLIX, № 2. — С. 6—10.

2. Москвин Л. Н. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии / Л. Н. Москвин, Л. Г. Царицына. — Л.: Химия, 1991. — 256 с.

3. Коренман Я. И. Коэффициенты распределения органических соединений. Справочник / Я. И. Коренман. — Воронеж: Изд-во ВГУ, 1992. — 336 с.

4. Кирш Ю. Э. Поли-N-винилпирролидон и другие поли-N-виниламиды / Ю. Э. Кирш. — Москва: Наука, 1998. — 254 с.

5. Мошкина Н. Я. Экстракция и определение ароматических α -аминокислот и водорастворимых витаминов — закономерности и новые аналитические решения. — Дисс...доктор хим. наук. Краснодар, 2007. 330 с.

6. Шляхина Ю. В. Применение водорастворимых полимеров для экстракционного извлечения ароматических аминокислот [Текст] / Ю. В. Шляхина, Н. Я. Мошкина, В. Ю. Хохлов, В. Ф. Селеменев, Г. В. Шаталов // Изв. вузов. Химия и хим. технология. — 2006. — Т. 49, № 6. — С. 20—22.

Быковский Дмитрий Владимирович — студент кафедры высокомолекулярных соединений и коллоидов ВГУ; тел (4732) 208-956; e-mail: nasredinne@mail.ru

Шаталов Геннадий Валентинович — профессор, зав. кафедрой высокомолекулярных соединений и коллоидов ВГУ; тел.: (4732) 208-956; e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Мошкина Надежда Яковлевна — доцент кафедры физики и химии Воронежского военного авиационного университета; тел.: (4732) 588-338; e-mail: moksnad@mail.ru

Bikovskiy Dmitry V. — student of the chemical department VSU; tel.: (4732) 208-956, e-mail: nasredinne@mail.ru

Shatalov Gennady V. — professor, head of the chair of polymer science and colloids VSU; tel.: (4732) 208-956 e-mail: chhml158@chem.vsu.ru

Mokshina Nadezhda J. — associative professor of the chair of physics and chemistry VMAU; tel.: (4732) 588-338; e-mail: moksnad@mail.ru