

СОРБЦИЯ ПИЩЕВЫХ КИСЛОТ ПОЛИФУНКЦИОНАЛЬНЫМ АНИОНООБМЕННИКОМ

В. Ф. Селеменев¹, Е. В. Ланцузская¹, А. В. Крисиллов², Г. Ю. Орос¹,
Л. Ф. Науменко³, Г. Ю. Харченко⁴

¹ФГБОУ ВПО Воронежский государственный университет, г. Воронеж

²ЗАО «Инновационный центр Бирюч», г. Бирюч

³ФГБОУ ВПО Воронежский государственный аграрный университет, г. Воронеж

⁴ФГБОУ ВПО Воронежский государственный педагогический университет, г. Воронеж

Поступила в редакцию 21.04.2014 г.

Аннотация. Исследован ионный состав растворов пищевых кислот – щавелевой, янтарной, молочной, винной и лимонной. Методом квантово-химического моделирования определены размеры и объемы молекул пищевых кислот. Исследовано влияние концентрации исходных растворов пищевых кислот на динамику их сорбции полифункциональным анионообменником АВ-16.

Ключевые слова: пищевые кислоты, динамика сорбции, ионный обмен, необменное поглощение, анионообменники, квантово-химическое моделирование.

Abstract. The ionic composition of food acids solutions (oxalic, succinic, lactic, tartaric, lemon) is investigated. The acids molecules lengths and volumes are calculated by quantum chemical modelling. The acid solution concentrations dependence on the sorption dynamics of acids by strong anion-exchanger AV-16 is investigated.

Keywords: food acids, sorption dynamics, ion exchange, non-exchange sorption, anion-exchanger, quantum chemical modelling

Органические кислоты (такие как лимонная, молочная, винная, уксусная, яблочная, сорбиновая) находят широкое применение в пищевой и фармацевтической промышленности как консерванты или буферные компоненты [1,2]. Лимонная кислота, являясь главным промежуточным продуктом метаболического цикла трикарбоновых кислот, играет важную роль в системе биохимических реакций клеточного дыхания множества организмов. Допущенные для пищевых целей органические кислоты безвредны для здоровья, в связи с чем применение большинства их количественно не лимитируется. Использование некоторых пищевых кислот ограничивается. Так, яблочная кислота в кондитерских изделиях допускается в количестве не более 1200 мг/кг, уксусная кислота в маринадах — 600—800 мг/кг и т. д.

Органические кислоты обычно получают ферментацией мелассы, крахмального гидролизата или сахаров [3]. После ферментации необходимо отделить целевой продукт от компонентов ферментационного бульона. В отношении примесей установлены строгие требования о недопущении или ограничении их количества, определенные в нормативных документах. Применение процессов ионного обмена и сорбции позволяет выделить, очистить и сконцентрировать органические кислоты и таким образом получить чистый, готовый к употреблению и безопасный продукт.

Система, содержащая сорбент, пищевые кислоты и компоненты ферментационного бульона (сахара, соли), является достаточно сложной. Структурные особенности органического сорбата влияют на количественные характеристики процесса сорбции. Рассмотрение подобных систем представляет собой фундаментальную проблему при исследовании ионообменных процессов.

© Селеменев В. Ф., Ланцузская Е. В., Крисиллов А. В., Орос Г. Ю., Науменко Л. Ф., Харченко Г. Ю., 2015

Исследование гомологов удобно при выявлении закономерностей сорбции. Кроме того, широкое применение ионообменных материалов при выделении и очистке органических веществ обуславливает практическую значимость подобных исследований. Исследование поглощения дикарбоновых и оксикислот ионообменными материалами представляет определенный интерес как в случае целевого получения и очистки указанных веществ, так и при извлечении их из сложных смесей при очистке растворов после проведения микробиологического синтеза в технологиях получения пищевых кислот.

Целью настоящей работы было исследование поглощения дикарбоновых кислот (щавелевая, янтарная) и оксикислот (лимонная, винная, молочная) полифункциональным анионообменником.

ОБЪЕКТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В настоящей работе рассмотрена сорбция дикарбоновых кислот (щавелевой и янтарной) и оксикислот (молочной, винной, лимонной) анионообменником. Свойства сорбатов представлены в таблице 1 [4].

Оптимизацию геометрии структур дикарбоновых кислот осуществляли методом квантовохимического моделирования с использованием пакета программ Гауссиан 2003 [5]. Расчеты проводились методом функционала плотности, применялся функционал B3LYP и базис 6-31G(d,p). Для описания влияния водной среды использовалась модель поляризуемого континуума IEFPCM. Для молекул с гибкими цепями влияние среды может привести к изменению углов связей и модификации конформации по сравнению со структурой молекулы внутри кристалла или в газовой фазе.

В работе использован сильноосновный полифункциональный анионит поликонденсационного типа АВ-16, содержащий в качестве ионогенных групп вторичные и третичные аминогруппы алифатического ряда и пиридиновые группы [6]. Полная обменная емкость по хлорид-иону равна 6,9 ммоль/г абс. сух. смолы. Через навески анионита, находящиеся в ОН-форме, пропускали растворы исследуемых кислот со скоростью 2.5 м/час, фильтрат собирали фракциями по 50 мл (для лимонной кислоты – 25 мл), в которых определяли содержание кислот титриметрически с фенолфталеином.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведено теоретическое исследование растворов щавелевой, янтарной, молочной и винной кислот. Данные таблицы 1 свидетельствуют, что в янтарной кислоте карбоксильные группы разделены двумя метиленовыми группами, что приводит к значительному уменьшению кислотности, по сравнению с щавелевой. Усложнение строения винной кислоты по сравнению с молочной (увеличение числа гидроксильных групп вдвое и замена метильной группы фрагментом, содержащим карбоксильную и окси-группы) также приводит к изменению величин рК. Различие в силе кислотных групп исследованных сорбатов приводит к варьированию величины рН в условиях эксперимента. Следует отметить, что в рассматриваемом ряду сорбатов винная кислота имеет в своем составе по две карбоксильные и оксигруппы и является аналогом янтарной кислоты, в которой в каждой метиленовой группе один атом водорода замещен на окси-группу, что приводит к уменьшению величины рК диссоциации карбоксильных групп и величин рН ее растворов.

Таблица 1.

Физико-химические свойства исследуемых кислот и оксикислот [4].

Название	Формула	М, г/моль	рК диссоциации
Дикарбоновые кислоты			
Щавелевая	HOOC-COOH	90.04	1.14; 3.85
Янтарная	HOOC-(CH ₂) ₂ -COOH	118.09	3.90; 5.19
Оксикислоты			
Молочная	H ₃ C-CH(OH)-COOH	90.08	3.77
Винная	HOOC-CH-CH-COOH (OH) (OH)	150.90	2.88; 3.94
Лимонная	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\ \\ \text{HOOC}-\text{H}_2\text{C}-\text{C}-\text{CH}_2-\text{COOH} \\ \\ \text{OH} \end{array}$	192.10	3.13; 4.66-4.76; 6.40

Были рассчитаны величины рН растворов дикарбоновых кислот. Результаты приведены в таблице 2. С учетом реальной величины рН были рассчитаны доли молекулярной формы, одно- и двухзарядных анионов. Построены диаграммы распределения ионных форм кислот в растворе, которые представлены на рис. 1.

Результаты свидетельствуют о возрастании доли недиссоциированных молекул кислот с возрастанием длины метиленовой цепи, разделяющей карбоксильные группы. Содержание однозарядных анионов резко уменьшается в го-

мологическом ряду. Следует отметить, что двухзарядные анионы практически отсутствуют в исходных растворах дикарбоновых кислот.

Проведена оптимизация геометрии структур дикарбоновых кислот на основе результатов квантовохимического моделирования. Объем, занимаемый молекулой, определяется не только координатами атомов, но и распределением электронной плотности. Мы определяли объем внутри изоповерхности электронной плотности $0.001 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$, ограничивающей область локализации электронов (рис. 2).

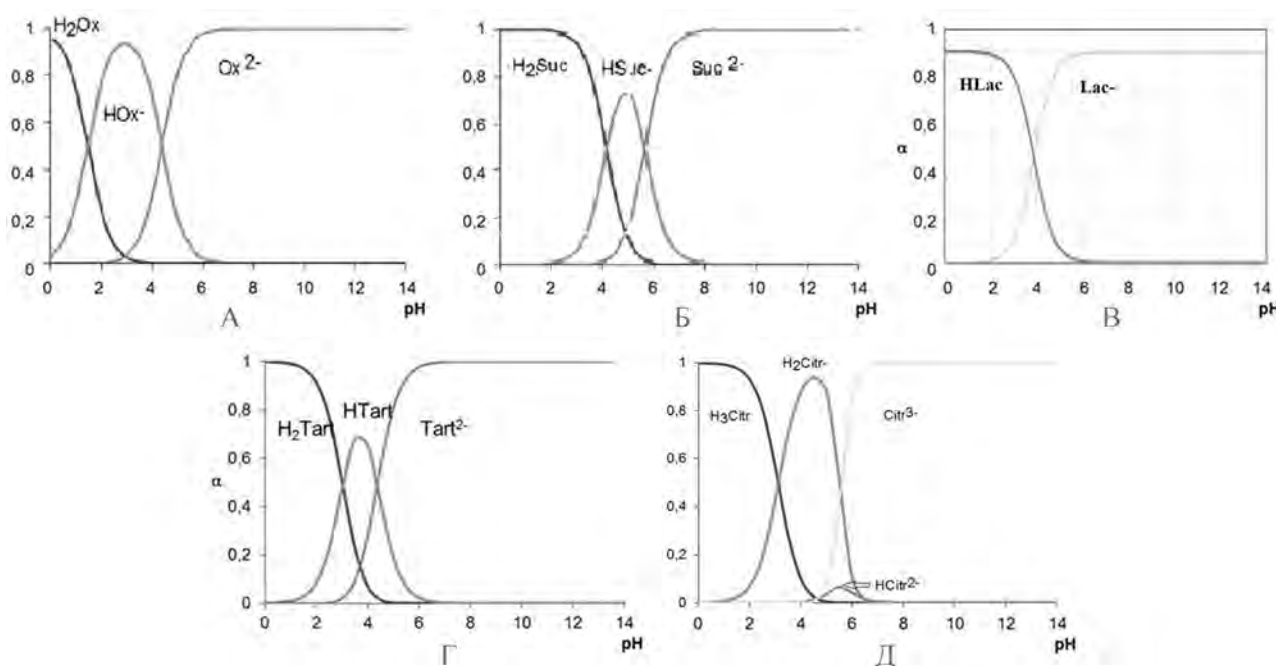


Рис. 1. Ионные формы дикарбоновых кислот (а – щавелевая, б – янтарная, в – молочная, г – винная, д – лимонная)

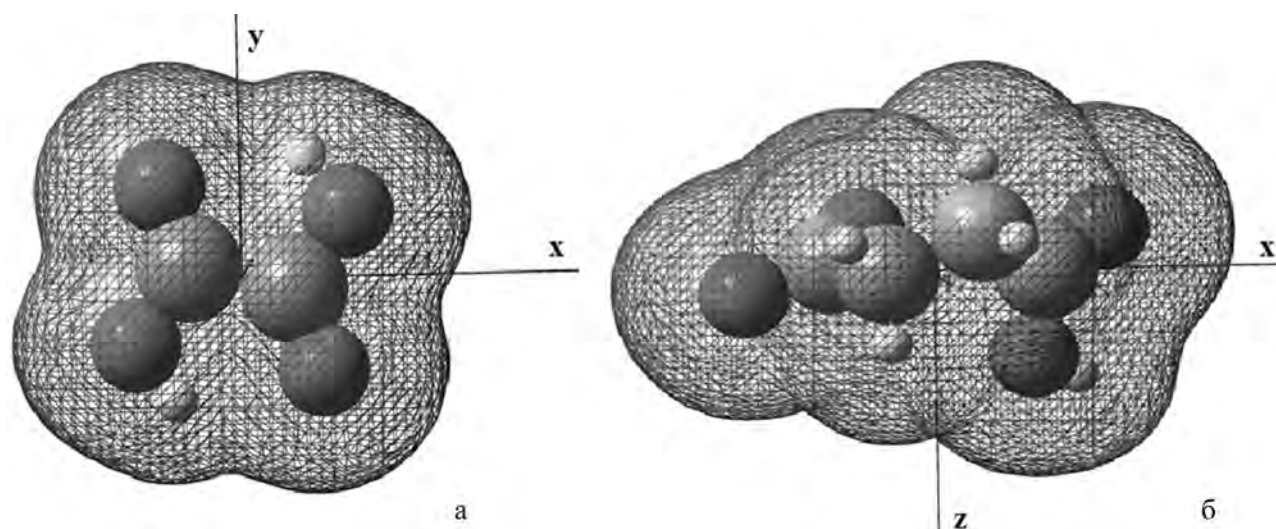


Рис. 2. Оптимизированные структуры дикарбоновых кислот (а – щавелевая, б – янтарная).

Таблица 2.

Концентрации и величины рН растворов дикарбоновых и оксикислот

№ р-ра	Дикарбоновые кислоты	С, моль/л	рН	Оксикислоты	С, моль/л	рН
1	Щавелевая	0.0278	1.35	Молочная	0.0278	2.66
2	Щавелевая	0.0555	1.20	Молочная	0.0555	2.51
3	Щавелевая	0.1111	1.05	Молочная	0.1111	2.37
1	Янтарная	0.0212	2.79	Винная	0.0166	2.33
2	Янтарная	0.0423	2.64	Винная	0.0331	2.18
3	Янтарная	0.0847	2.45	Винная	0.0663	2.03

Численно результаты представлены в таблице 3 и свидетельствуют, что размеры молекул дикарбоновых кислот возрастают в гомологическом ряду почти в 2 раза при изменении кол-ва CH_2 -групп от 0 (щавелевая кислота) до 2 (янтарная), что может являться причиной не только значительных стерических затруднений в системах ионит – раствор дикарбоновой кислоты, но и приводит к различным закономерностям поглощения сорбатов в зависимости от типа ионита (полимеризационный, поликонденсационный).

Динамические кривые сорбции исследованных кислот представлены на рисунках 3 и 4. Сорбционный фронт исследованных тест-сорбатов

представляет собой традиционную форму волны. При увеличении концентрации растворов всех исследованных кислот наблюдается резкий рост C/C_0 на начальном участке выходных кривых. Обострение фронта сорбции на начальном участке может быть связано с механизмом взаимодействия, реализующем за счет электростатических сил (ионный обмен).

Размывание сорбционного фронта (кривые 1 на представленных рисунках 1 и 2) возможно при наличии необменных процессов в системе: образования водородных связей, дисперсионных и гидрофобных взаимодействий [7-8], а также замедлением диффузии кислот внутри зерна ионита из-за стерических затруднений за счет уменьшения объема гранул сорбента при поглощении органических ионов [9] и образовании ассоциатов с увеличением количества сорбата в ионообменнике [10-13].

Представленные на рис. 3,4 экспериментальные данные хорошо коррелируют с емкостными характеристиками исследованных веществ (табл. 4). Количество необменно поглощенных кислот определяли по разности общего количества сор-

Таблица 3.

Размеры молекул карбоновых кислот по результатам квантово-химического моделирования

Название	Длина, Å	Объем, см ³ /моль
Щавелевая	3.90	52.70
Янтарная	5.77	77.64
Молочная	5.26	63.49
Винная	6.72	94.29
Лимонная	8.50	108.94

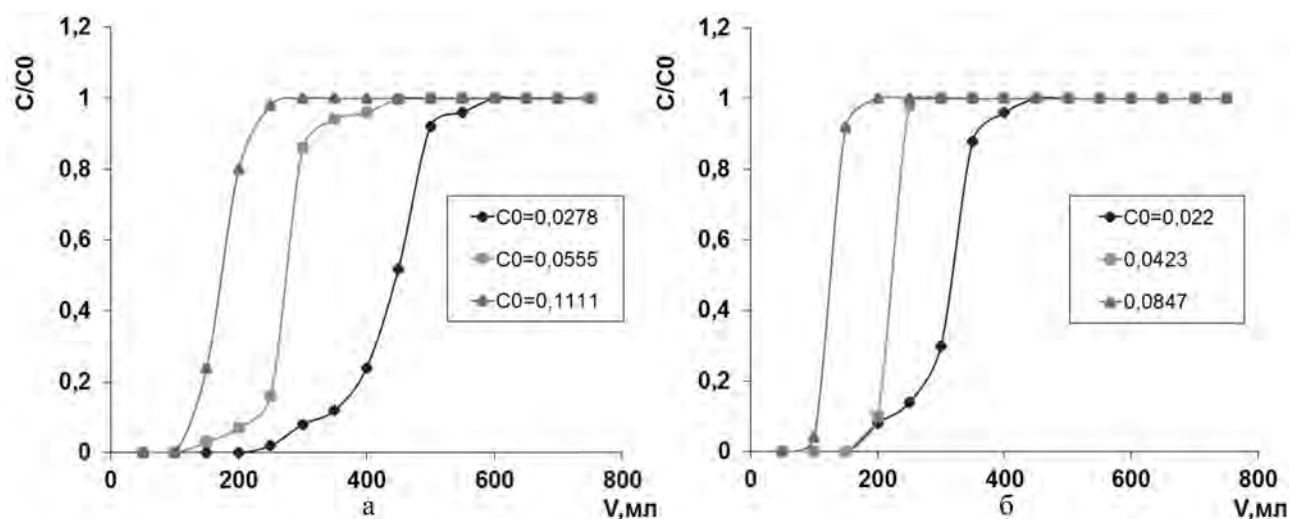


Рис. 3. Влияние концентрации насыщающего раствора дикарбоновых кислот на вид выходных кривых сорбции на АВ-16. (а - щавелевая кислота, б - янтарная кислота)

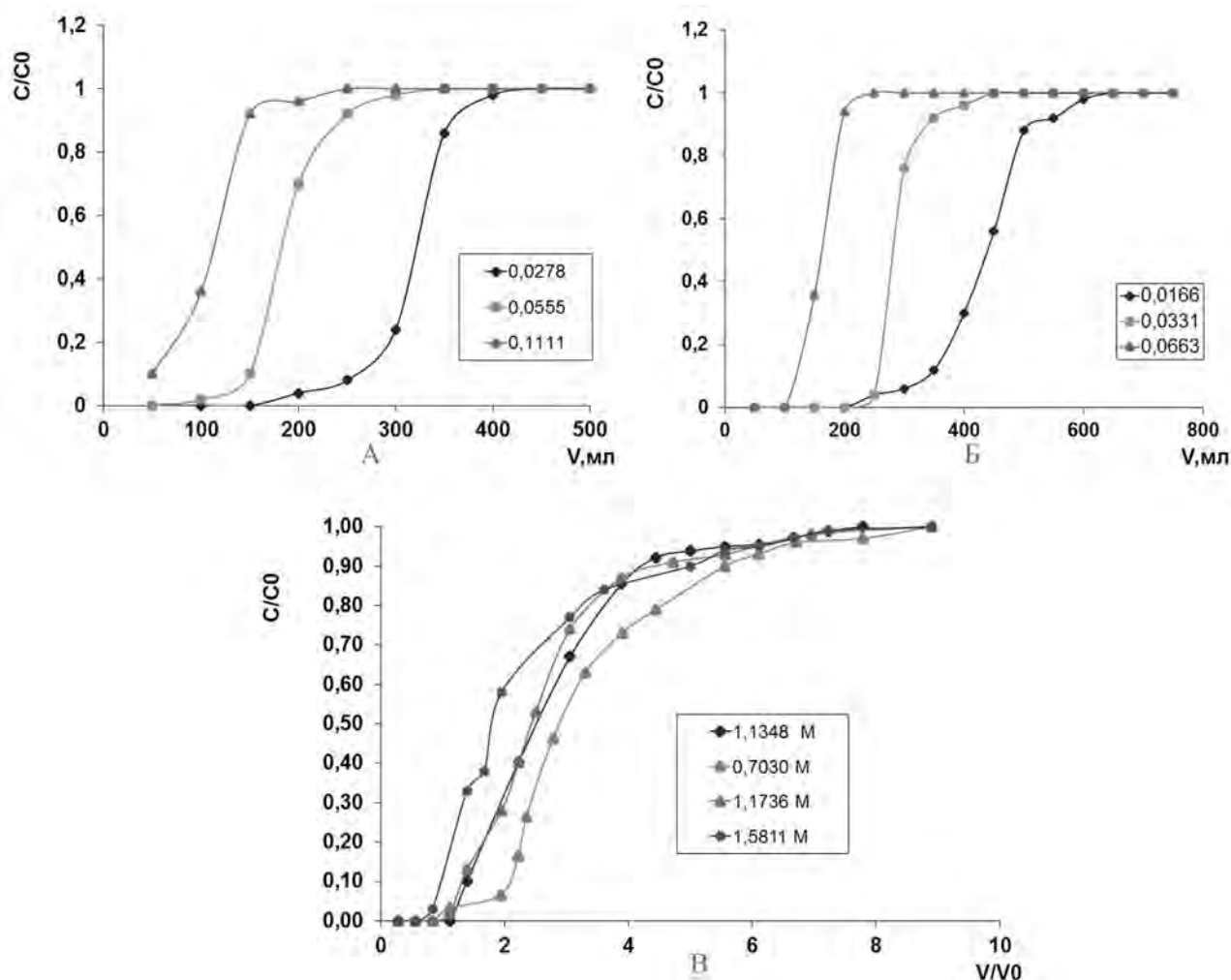


Рис. 4. Влияние концентрации насыщающего раствора оксикислот на вид выходных кривых сорбции на АВ-16. (а - молочная кислота, б - винная кислота, в - лимонная кислота)

бированного вещества и количества функциональных групп, способных к ионному обмену. Используемые в работе тест-сорбаты демонстрируют уменьшение общей и необменной емкости при увеличении геометрических размеров и сложности молекул исследованных веществ.

Влияние концентрации насыщающего раствора лимонной кислоты на вид выходных кривых сорбции представлено на рис. 5. При увеличении концентрации растворов лимонной кислоты наблюдается резкий рост C/C_0 на начальном участке

выходной кривой, что говорит о ионообменном механизме взаимодействия сорбата и сорбента, реализующемся за счет электростатических сил [8, 9]. Для малой концентрации кислоты на кривой сорбции наблюдается ступенька на начальном участке, что связано с полифункциональностью используемого ионита.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом *ab initio* определены размеры и объемы молекул пищевых кислот. Рассчитаны вели-

Таблица 4.

Поглощение дикарбоновых и оксикислот анионитом АВ-16 в ОН-форме (ммоль/г)

№ р-ра	Щавелевая кислота		Янтарная кислота		Молочная кислота		Винная кислота	
	$E_{\text{общ.}}$	$E_{\text{необм.}}$	$E_{\text{общ.}}$	$E_{\text{необм.}}$	$E_{\text{общ.}}$	$E_{\text{необм.}}$	$E_{\text{общ.}}$	$E_{\text{необм.}}$
1	11.30	4.40	6.19	-	9.05	2.15	6.75	0
2	13.56	6.66	8.32	1.42	9.12	2.22	8.85	1.95
3	16.58	9.68	8.65	1.75	9.24	2.34	8.96	2.06

чины рН растворов пищевых кислот различных концентраций. Исследована система, включающая полифункциональный анионообменник и растворы пищевых кислот. Установлено уменьшение общей и необменной емкости при увеличении геометрических размеров и сложности молекул сорбата. Сорбция включает как ионный обмен, так и необменные взаимодействия.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бекер М.Е. Введение в биотехнологию / М.Е. Бекер. — М.: Пищевая промышленность, 1978. — 228 с.
2. К вопросу определения содержания яблочного пюре в мармеладе и пастильных изделиях / Н.Б. Кондратьев [и др.] // Кондитерское производство. — 2015. — №1. — С. 11-15.
3. Recent trends in lactic acid biotechnology: A brief review on production to purification / Tayyba Ghaffar [et al.] // Journal of Radiation Research and Applied Sciences. — 2014. — V. 7, I. 2. — P. 222-229.
4. Справочник биохимика / Р. Досон [и др.] — М. Мир, 1991. — 543с.
5. Gaussian 03, Revision C.02. / M.J. Frisch [et al.]. — Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004.
6. Иониты: каталог. — Черкассы, 1975. — 36с.
7. Самсонов Г.В. Сорбционные и хроматографические методы физико-химической биотехнологии / Г.В. Самсонов, А.Т. Меленевский. — Л.: Наука, 1986. — 225с.
8. Самсонов Г.В. Термодинамические, кинетические, динамические особенности ионного обмена с участием ионов органических веществ / Г.В. Самсонов // Ионный обмен. — Москва, 1981. — С. 126.
9. Гельферих Ф. Иониты / Ф. Гельферих. — М.: ИЛ, 1962. — 490 с.
10. Селеменев В.Ф. Обменные процессы и межмолекулярные взаимодействия в системе ионит-вода-аминокислота: дисс. д-ра хим. наук / В.Ф. Селеменев. — Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1993. — 587 с.
11. Орос Г.Ю. Сорбция лизина и глутаминовой кислоты на ионообменниках. автореф. дисс... канд хим наук. / Г.Ю. Орос. — Воронеж : Изд-во Воронеж. ун-та, 1985. — 27с.
12. Межмолекулярные взаимодействия в системе тирозин анионит АВ-17 / В.Ф. Селеменев и др. // Журн. физич. химии. — 1991. — Т. 65. № 4. — С. 996-1000.
13. Ионообменные свойства полиамидокислотных пленок с различной степенью имидизации / О.В. Дьяконова [и др.] // Журн. Физич. химии. — 1998. — Т. 72, № 7. — С. 1275-1279.

*Воронежский государственный университет
Селеменев В. Ф., д.х.н., заведующий кафедрой
аналитической химии*

*Ланцузская Е. В., к.х.н., старший научный со-
трудник кафедры аналитической химии
E-mail: elena.vsu@mail.ru*

*Орос Г. Ю., к.х.н., ведущий инженер кафедры
аналитической химии*

Харченко Г. Ю., к.х.н., доцент кафедры химии,

*ЗАО «Инновационный центр Бирюч»
Крисилов А. В., к.ф.-м.н., старший научный со-
трудник*

*Воронежский государственный аграрный
университет
Науменко Л. Ф., к.х.н., доцент кафедры химии*

*Voronezh State University
Selemenev V. F., Doctor of Chemistry, the head of
Department of Analytical Chemistry*

*Lantsuzskaya Elena V. — Ph.D., senior researcher
of Department of Analytical Chemistry
E-mail: elena.vsu@mail.ru*

*Oros G. Yu., Ph.D., lead engineer of Department
of Analytical Chemistry*

*Kharchenko G. Yu., Ph.D., assistant of professor
of Chemistry Department*

*JSC "IC Biruch"
Krisilov Alexey V. — Ph.D., senior researcher*

*Voronezh State Agriculture University
Naumenko L. F., — Ph.D., assistant of professor
of Chemistry Department*