

УДК 541.183.12:547.466:621.359.7

ОСОБЕННОСТИ МАССОПЕРЕНОСА КОМПОНЕНТОВ ПРИ ЭЛЕКТРОДИАЛИЗЕ РАСТВОРА АРОМАТИЧЕСКАЯ АМИНОКИСЛОТА–МИНЕРАЛЬНАЯ СОЛЬ–САХАРОЗА

© 2022 г. А. Ю. Харина^а, *, О. Е. Чарушина^а, Т. В. Елисеева^а, **

^аФедеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования “Воронежский государственный университет”, Воронеж, 394018 Россия

*e-mail: aukharina@gmail.com

**e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

Поступила в редакцию 22.11.2021 г.

После доработки 03.12.2021 г.

Принята к публикации 07.12.2021 г.

Исследованы особенности массопереноса компонентов через ионообменные мембраны при электродиализе трехкомпонентного раствора ароматическая аминокислота–дисахарид–минеральная соль с инертными спейсерами. Выявлено взаимное влияние компонентов системы при транспорте через гетерогенные мембраны МА-41 и МК-40. Показано, что потоки фенилаланина через мембраны достигают меньших значений при большей концентрации сахарозы в исходном растворе. При этом наблюдаются более низкие значения степени обессоливания, чем в случае меньшего содержания углевода в смеси. Установлено, что основные потери сахарозы в ходе обессоливания обусловлены ее массопереносом через катионообменную мембрану, а фенилаланина – через анионообменную. Применение схемы электродиализа с биполярными и анионообменными мембранами на следующей стадии обеспечивает эффективное разделение ароматической аминокислоты и дисахарида из предварительно деминерализованного раствора за счет сопряженного транспорта фенилаланина через анионообменную мембрану с гидроксильными ионами, генерируемыми на внутренней межфазной границе биполярной мембраны.

Ключевые слова: электродиализ, фенилаланин, сахароза, ионообменные мембраны, массоперенос

DOI: 10.1134/S2218117222020067

ВВЕДЕНИЕ

Одним из способов получения незаменимой α -амино- β -фенилпропионовой кислоты (фенилаланина) является микробиологический синтез, в ходе которого получают целевой продукт с примесями углеводов и неорганических солей [1, 2]. Эффективное отделение широко используемого в пищевой и фармацевтической промышленности фенилаланина от остатков сахаров, а также минеральных примесей может быть осуществлено электромембранными методами.

Электродиализ с ионообменными мембранами является перспективным методом извлечения амфолитов из жидких сред. В связи с этим в работах ряда исследователей изучаются характеристики электромембранных систем, работающих с растворами неорганических и органических амфолитов [3–7], важные представители которых – ароматические аминокислоты. Опубликованы работы, развивающие теоретические и практические основы процессов их выделения при электродиализе и диализе с ионообменными мембра-

нами [8–10]. Способы извлечения и концентрирования аминокислот, способных к перезарядке при изменении pH, разрабатываются в электромембранных системах с биполярными мембранами [11–14].

В литературе представлены исследования возможности разделения аминокислоты, минеральной соли и углевода методом электродиализа, предложено проведение процесса деминерализации раствора нейтральной алифатической аминокислоты и глюкозы в электродиализной ячейке с чередующимися катионо- и анионообменными мембранами с последующим разделением углевода и аминокислоты электродиализом с биполярными и монополярными мембранами [15–18]. Целью настоящего исследования является установление особенностей массопереноса компонентов модельного раствора заключительной стадии микробиологического синтеза фенилаланина в электромембранных системах с монополярными катионо- и анионообменными мембранами, а

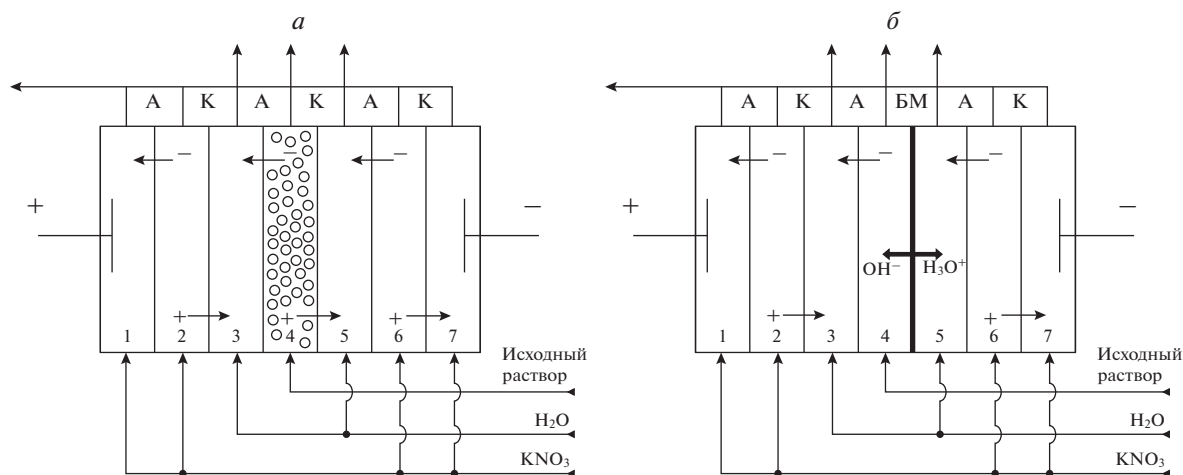


Рис. 1. Схема лабораторной электродиализной ячейки: а) с инертным спейсером; б) с биполярной мембраной: А — анионообменная мембрана, К — катионообменная мембрана, ○ — полипропиленовые гранулы, БМ — биполярная ионообменная мембрана.

также с анионообменными и биполярными мембранами.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В данной работе рассмотрено последовательное проведение электродиализа с монополярными мембранами и инертными спейсерами в межмембранном пространстве с целью деминерализации раствора фенилаланин–сахароза–минеральная соль, а затем электродиализа с биполярной и анионообменной мембраной для разделения ароматической аминокислоты и углевода.

Для изучения процесса деминерализации трехкомпонентного модельного раствора, содержащего фенилаланин (Phe), сахарозу (Suc) и хлорид натрия, использован семисекционный электродиализный аппарат с чередующимися гетерогенными анионообменными и катионообменными мембранами. Количество секций аппарата обусловлено использованием методики “несимметричной концентрационной поляризации” [19]. В камеру деионизации 4 толщиной 10 мм помещался монодисперсный гранульный полипропилен пищевого класса в качестве инертного спейсера (рис. 1а). Разделение Phe и Suc проводили в аналогичном аппарате с использованием элементарной ячейки с биполярной и анионообменной мембранами, причем анионообменный слой биполярной мембраны был обращен в секцию деионизации (рис. 1б).

Высота канала обессоливания — 20 см. Рабочая площадь мембраны равна 20 см². Линейная скорость течения жидкости составила 0.04 см · с⁻¹. Эксперименты проводились в гальваностатическом режиме. Особенности массопереноса компонентов через ионообменные мембраны в ходе

электродиализа рассмотрены при использовании значений плотности тока до 9 мА · см⁻².

В модельных растворах концентрация Phe составляла 0.02 М, NaCl — 0.01 М, а для Suc варьировалась от 0.02 М до 0.50 М. Значение pH всех подаваемых смесей было близко к изоэлектрической точке фенилаланина (pI = 5.91) и составляло от 5.7 до 6.4.

В исследовании использованы гетерогенные сильнокислотные сульфокатионитовые мембраны марки МК-40 и сильноосновные анионообменные мембраны МА-41 с функциональными группами четвертичного аммониевого основания. Для разделения двухкомпонентного раствора выбрана гетерогенная биполярная мембрана МБ-2, анионообменный и катионообменный слои которой идентичны используемым в работе анионообменной и катионообменной мембранам, соответственно. Все мембраны, применяемые в работе, произведены ООО “ИП “Шекиноазот” и являются серийно выпускаемыми. Для количественного определения фенилаланина применен метод УФ-спектроскопии [20]. Анализ ионов натрия осуществлен методом эмиссионной фотометрии пламени [21]. Определение содержания сахарозы фотометрическим методом [22] основано на окислении сахарозы в кислой среде дихроматом калия до СО₂.

Расчет потоков компонентов проводили по следующей формуле:

$$J = \frac{CV}{\tau S}, \quad (1)$$

где J — поток компонента через ионообменную мембрану, моль · см⁻² · с⁻¹;

C — молярная концентрация, моль · дм⁻³;

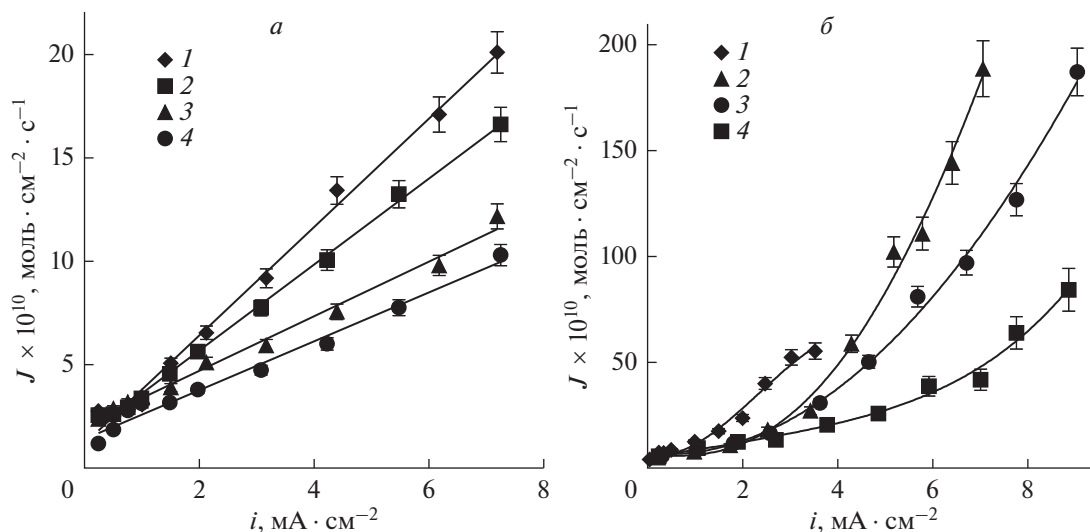


Рис. 2. Зависимости потоков Phe через ионообменные мембраны от плотности тока при электродиализе с инертным спейсером (а) и с биполярной мембраной (б) для растворов: а) 1, 3 – Phe (0.02 М) + Suc (0.02 М) + NaCl (0.01 М); 2, 4 – Phe (0.02 М) + Suc (0.1 М) + NaCl (0.01 М); 1, 2 – мембрана МА-41; 3, 4 – мембрана МК-40; б) 1 – Phe (0.02 М), 2 – Phe (0.02 М) + Suc (0.02 М), 3 – Phe (0.02 М) + Suc (0.1 М), 4 – Phe (0.02 М) + Suc (0.5 М), 1–4 – потоки через мембрану МА-41.

V – объем пробы, дм 3 ;

τ – время отбора пробы, с;

S – рабочая площадь ионообменной мембраны, см 2 .

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

При деминерализации трехкомпонентного раствора с использованием электродиализа со спейсерами рассмотрен транспорт ароматической аминокислоты, сахарозы и неорганических ионов через ионообменные мембраны в зависимости от плотности тока.

Использование инертных спейсеров при электродиализе приводит к уменьшению лимитирования при массопереносе стадии подвода переносчиков тока из объема раствора к поверхности мембраны. На зависимостях потоков аминокислоты от плотности тока не обнаруживается явного участка действия барьерного эффекта, отчетливо наблюдаемого в ячейках с гладкими каналами [23]. С ростом плотности тока наблюдается монотонное возрастание потоков фенилаланина через катионообменную и анионообменную мембраны. Транспорт фенилаланина через мембрану МА-41 больше, чем через МК-40 в интенсивном токовом режиме при всех рассматриваемых концентрациях Suc в растворе. При увеличении концентрации Suc в 5 раз в исходном растворе наблюдается снижение потоков Phe (рис. 2а) как через мембрану МА-41, так и через МК-40.

Разделение в двухкомпонентной системе аминокислота–дисахарид осуществлено за счет со-

пряженного транспорта Phe с гидроксильными ионами (продуктами диссоциации воды на внутренней межфазной границе биполярной мембраны) через мембрану МА-41 при электродиализе с биполярными мембранами (рис. 2б). Выявлено, что с увеличением концентрации Suc в модельном растворе величины потоков Phe через мембрану МА-41 изменяются в ряду:

$$J_{\text{Phe (0.02 M) + Suc (0.02 M)}} > J_{\text{Phe (0.02 M) + Suc (0.1 M)}} > J_{\text{Phe (0.02 M) + Suc (0.5 M)}}$$

Экспоненциальная зависимость потоков аминокислоты от плотности тока при электродиализе с биполярной мембраной для индивидуального и для смешанных растворов с Suc является следствием поступления в раствор секции деионизации гидроксильных ионов, генерируемых биполярной мембраной. Значение pH раствора смещается в щелочную область, что приводит к образованию анионов фенилаланина, переносимых через анионообменную мембрану. При этом для смешанных растворов аминокислоты и Suc фиксируется рост угла наклона зависимости при большем значении плотности тока.

Снижение потоков фенилаланина через ионообменные мембраны в присутствии сахарозы и при увеличении ее концентрации в исходном растворе как при электродиализе со спейсерами, так и при использовании биполярной мембраны свидетельствует о наличии пространственных затруднений в осуществлении массопереноса аминокислоты, а также конкурентного транспорта данных компонентов.

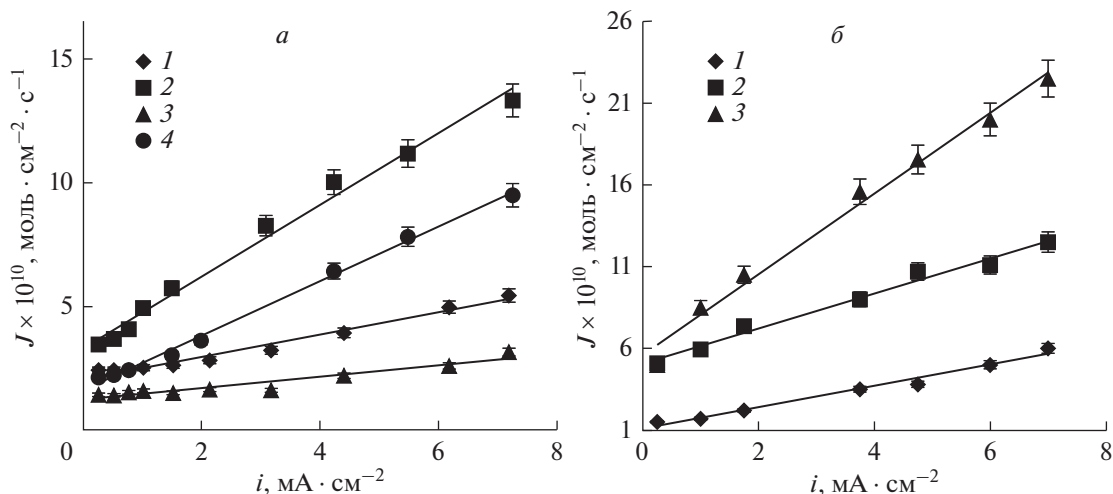


Рис. 3. Зависимости потоков Suc через мембраны от плотности тока: *a*) ячейка с чередующимися монополярными мембранами: 1, 2 – мембрана МК-40; 3, 4 – мембрана МА-41; подаваемые растворы: 1, 3 – Phe (0.02 М) + NaCl (0.01 М) + Suc (0.02 М); 2, 4 – Phe (0.02 М) + NaCl (0.01 М) + Suc (0.1 М); *б*) ячейка с bipolarной мембраной: 1–3 – мембрана МА-41; подаваемые растворы: 1 – Phe (0.02 М) + Suc (0.02 М), 2 – Phe (0.02 М) + Suc (0.1 М), 3 – Phe (0.02 М) + Suc (0.5 М).

Выявлено, что потоки сахарозы через мембраны МА-41 и МК-40 имеют диффузионную составляющую как на этапе деминерализации трехкомпонентного раствора (рис. 3а, 4а), так и при отделении аминокислоты от Suc в процессе электродиализа с bipolarными мембранам (рис. 3б).

Сравнительный анализ зависимостей потоков рассматриваемого дисахарида от плотности тока при электродиализе трехкомпонентного раствора методом электродиализа с монополярными мембранами (рис. 3а) показал, что при использовании модельного раствора с большей концентрацией сахарозы, ее потоки через катионообменную и анионообменную мембрану достигают больших значений. Увеличение количественного содержания сахарозы в подаваемом растворе приводит к изменению градиента концентрации, что сопровождается ростом потоков данного компонента. Это может быть косвенным свидетельством наличия в массопереносе сахарозы диффузионной составляющей. При этом фиксируется незначимое изменение угла наклона при величинах плотности тока до 1 mA \cdot cm $^{-2}$, при которых относительный вклад диффузии более существенен.

Однако в интенсивном токовом режиме наблюдается рост угла наклона кривой, что может быть связано с увеличением вклада электромиграционной и электроосмотической составляющих

массопереноса (транспорта дисахарида в виде анионов и за счет потока в гидратной оболочке анионов, соответственно). Сахароза является слабым электролитом, имеющим константу кислотной диссоциации порядка 10^{-13} [24].

Отмечено, что при деминерализации трехкомпонентного раствора величины потоков сахарозы через мембрану МК-40 достигают больших значений, чем через мембрану МА-41. При этом обнаруживается некоторое снижение потоков данного слабого электролита через ионообменные мембраны из трехкомпонентного раствора в сравнении с двухкомпонентным (рис. 4а).

В работе рассмотрено влияние углевода на массоперенос катионов минеральной соли при деминерализации трехкомпонентного раствора методом электродиализа с инертным спейсером. Отмечено, что потоки катионов натрия через мембрану МК-40 достигают меньших значений при использовании большей концентрации Suc в исходном растворе (рис. 4б).

Снижение потоков ионов минеральной соли и сахарозы через ионообменные мембраны при их совместном присутствии в подаваемом растворе свидетельствует о взаимном влиянии данных компонентов в процессе массопереноса.

В настоящей работе проведена оценка эффективности процесса деминерализации по количе-

Таблица 1. Количественные характеристики процесса деминерализации

Система	α , %	L_{phe} , %	L_{suc} , %
Phe (0.02 М) + NaCl (0.01 М) + Suc (0.02 М)	95.4	21.2	7.40
Phe (0.02 М) + NaCl (0.01 М) + Suc (0.1 М)	94.3	10.7	10.3

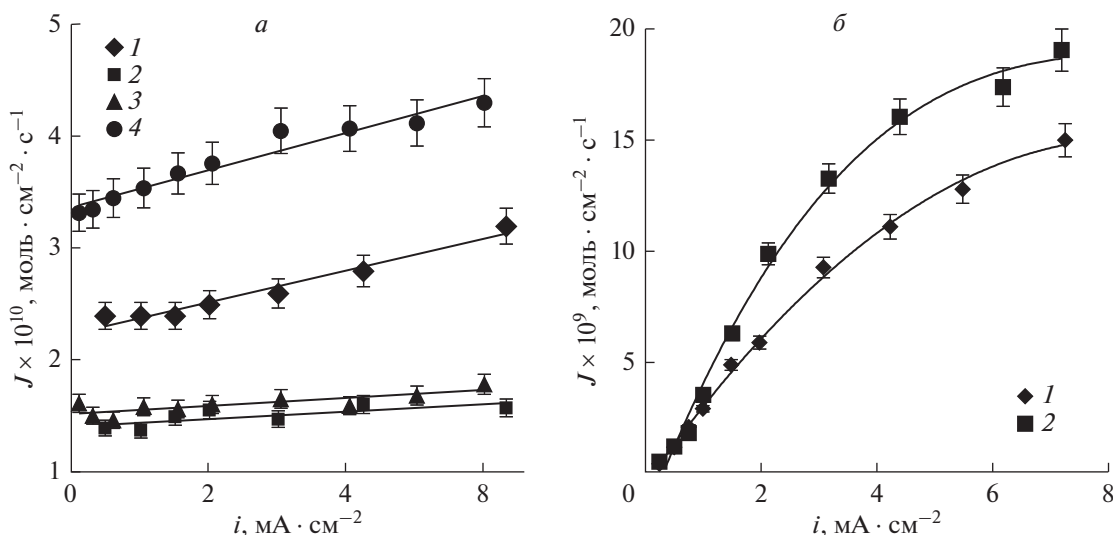


Рис. 4. Зависимости потоков Suc (*a*) и ионов натрия (*б*) через мембраны от плотности тока при электродиализе трехкомпонентных растворов: *a*) 1, 4 – мембрана МК-40; 2, 3 – мембрана МА-41; подаваемые растворы: 1, 2 – Phe (0.02 M) + NaCl (0.01 M) + Suc (0.02 M); 3, 4 – Phe (0.02 M) + Suc (0.02 M); *б*) мембрана МК-40; подаваемые растворы: 1 – Phe (0.02 M) + NaCl (0.01 M) + Suc (0.1 M), 2 – Phe (0.02 M) + NaCl (0.01 M) + Suc (0.02 M).

ственным характеристикам – степени обессоливания (α), потерям аминокислоты (L_{phe}) и сахарозы (L_{suc}) при плотности тока (i) $7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ (табл. 1).

Сравнительный анализ рассчитанных параметров количественного разделения показал увеличение потерь Suc при использовании данного компонента в большей концентрации как в двухкомпонентном растворе, так и в растворе, содержащем минеральную соль. Отмечено, что потери Suc на этапе деминерализации достигают больших значений за счет транспорта через мембрану МК-40 по сравнению с МА-41.

С целью подтверждения возможности увеличения эффективности разделения сахарозы и фенилаланина методом электродиализа с биполярным мембранным процессом проведен в две ступени (табл. 2). Степень извлечения аминокислоты за два цикла для системы Phe (0.02 M) + Suc (0.02 M) при $i = 7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$ составила 73.2%, потери сахарозы достигли значения 4.70%. Таким образом, повторная обработка разделяемой смеси в электродиализном аппарате с биполярной мембраной

Таблица 2. Степень извлечения фенилаланина (α_{phe} , %) и потери сахарозы (L_{suc} , %) при электродиализе раствора Phe (0.02 M) + Suc (0.02 M), $i = 7 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$

Ступень процесса	α_{phe} , %	L_{suc} , %
1	49.6	1.40
2	73.2	4.70

позволила увеличить степень обессоливания в 1.5 раза в сравнении с первой ступенью процесса.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

При сравнительном анализе потоков составляющих трехкомпонентного раствора через катионообменные и анионообменные мембраны установлено наличие конкурентного транспорта ароматической аминокислоты и сахарозы. Показано, что потоки фенилаланина через монополярные мембраны достигают меньших значений при большей концентрации сахарозы в растворе. При этом наблюдаются несколько более низкие значения степени обессоливания, чем в случае использования сахарозы в меньшей концентрации. Установлено, что потери углевода при обессолировании достигают больших значений за счет транспорта через мембрану МК-40, чем через мембрану МА-41. Снижение потоков фенилаланина через анионообменные мембраны при увеличении концентрации сахарозы в исходном растворе обнаружено также при электродиализе с биполярной мембраной. Рассчитаны степени извлечения аминокислоты и потери углевода при их разделении.

Выявленные особенности массопереноса ароматической аминокислоты, минеральной соли и дисахарида через ионообменные мембраны необходимо учитывать при последовательном проведении электродиализа с инертными спейсерами с целью деминерализации раствора, а затем электродиализа с биполярной мембраной для разделения фенилаланина и сахарозы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Дорошенко В.Г., Лившиц В.А., Айрих Л.Г., Шмагина И.С., Саврасова Е.А., Овсиенко М.В., Машко С.В. // Биотехнология. 2014. № 4. С. 8–27.
2. Бычкова А.А., Пахомова О.А., Коренман Я.И. // Вестник ВГУИТ. № 1. 2012. С. 115–118.
3. Kattan Readı O.M., Girones M., Nijmeijer K. // J. Membrane Science. 2013. V. 429. P. 338–348.
4. Pismenskaya N., Igritskaya K., Belova E., Nikonenko V., Pourcelly G. // Desalination. 2006. V. 200. P. 149.
5. Belashova E., Pismenskaya N., Pourcelly G. // Ion transport in organic and inorganic membranes. International conference proceedings. Krasnodar. 2016. P. 50–51.
6. Melnikova E.D., Pismenskaya N.D., Bazinet L., Mikhaylin S., Nikonenko V.V. // Electrochimica Acta. 2018. V. 285. P. 185–191.
7. Yuan F., Wang Q., Yang P., Tiana Yu., Cong W. // Separation and Purification Technology. 2015. V. 153. P. 51–59.
8. Елисеева Т.В., Харина А.Ю. // Электрохимия. 2015. Т. 51. № 1. С. 74–80.
9. Vasil'eva V., Goleva E., Pismenskaya N., Kozmai A., Nikonenko V. // Separation and Purification Technology. 2019. V. 210. P. 48–59.
10. Сауд А.М., Васильева В.И., Голева Е.А., Акберова Э.М., Козлов А.Т. // Сорбционные и хроматографические процессы. 2020. Т. 20. № 6. С. 749–759.
11. Kattan Readı O.M., Kuenen H.J., Zwijnenberg H.J., Nijmeijer K. // J. Membrane Science. 2013. V. 443. P. 219–226.
12. Jiang C., Zhang Y., Feng H., Wang Q., Wang Ya., Xu T. // J. Membrane Science. 2017. V. 542. P. 264–271.
13. Jiang C.X., Wang Q.Y., Zhang Y.L., Li Y., Wang Ya., Xu T. // J. Membrane Science. 2016. V. 498. P. 48–52.
14. Lin X., Pan J., Zhou M. // Industrial and Engineering Chemistry Research. 2016. V. 55. № 10. P. 2813–2820.
15. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Текучев А.Ю., Лущик И.Г. // Теория и практика сорбционных процессов: сб. науч. тр. / Воронеж. гос. ун-т. Воронеж. 2000. Вып. 25. С. 53–62.
16. Елисеева Т.В., Шапошник В.А., Текучев А.Ю., Лущик И.Г. // Электрохимия. 2001. Т. 37. № 4. С. 492–495.
17. Лущик И.Г., Арутюнова А.С., Елисеева Т.В. // Химия. Теория и технология: сб. науч. ст. молодых ученых, аспирантов и студентов. Воронеж: ВорГУ, 2000. Вып. 3. С. 117–121.
18. Eliseeva T.V., Shaposhnik V.A., Lushik I.G. // Desalination. 2002. V. 149. P. 405–409.
19. Шапошник В. А. Кинетика электродиализа. Воронеж: ВГУ, 1989. 176 с.
20. Котова Д.Л., Крысанова Т.А., Елисеева Т.В. Спектрофотометрическое определение аминокислот в водных растворах: учебное пособие по специальностям химия, фармация, биология. Воронеж: Изд-во Воронеж. ун-та, 2004. 54 с.
21. Золотов Ю.А. Основы аналитической химии. Практическое руководство. М.: Высшая школа, 2003. 463 с.
22. Лурье И.С. Руководство по техническому контролю в кондитерской промышленности. М.: Пищевая промышленность, 1978. С. 56–59.
23. Шапошник В.А., Елисеева Т.В., Селеменев В.Ф. // Электрохимия. 1993. Т. 29. № 6. С. 794–795.
24. Химическая энциклопедия: в пяти томах / Под ред. Зефирова Н.С. М.: “Большая российская энциклопедия”, 1995. Т. 4. С. 295.

Specific Features of Components Mass Transfer in Electrodialysis of a Solution Aromatic Amino Acid–Mineral Salt–Sucrose

A. Yu. Kharina¹,*, O. E. Charushina¹, and T. V. Eliseeva¹,**

¹Voronezh State University, Voronezh, 394018 Russia

*e-mail: aukharina@gmail.com

**e-mail: tatyanaeliseeva@yandex.ru

The features of components mass transfer through the ion exchange membranes in conventional electrodialysis of three-component solution aromatic amino acid–disaccharide–mineral salt using inert spacers is studied. The mutual influence of system components transported through heterogeneous membranes MA-41 and MK-40 is revealed. It is shown that phenylalanine fluxes through the membranes reach lower values at a higher concentration of sucrose in feed solution. In this case, slightly lower values of the desalination degree are observed than that in the case of lower carbohydrate content in mixture. It is found that the most part of sucrose losses in the course of desalination is due to its transport through the MK-40 membrane and losses of phenylalanine are provided preferably by its flux through MA-41 membrane. The use of electrodialysis with bipolar and anion exchange membranes provides effective separation of aromatic amino acid and disaccharide from preliminary demineralized solution due to the conjugated transport of hydroxyl ions generated by bipolar membrane and phenylalanine through the anion exchange membrane.

Keywords: electrodialysis, phenylalanine, sucrose, ion exchange membranes, transport