

阴离子交换纤维在红霉素发酵液脱色中的应用

陈涛, 曾庆轩, 冯长根, 李明愉

北京理工大学; 爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

摘要 研究了聚丙烯基强碱性阴离子交换纤维对红霉素发酵液的脱色性能。考察了接触时间、pH 值等因素对脱色效果的影响。结果表明, 与离子交换树脂相比离子交换纤维具有脱色容量高、脱色速度快、再生速度快等优点。环境温度 301K 时, 静态脱色 30min 可达到平衡, 脱色率 85.3%, 红霉素损失率 1.17%; 动态脱色可提高红霉素产品的质量又不影响其收率。因此, 可以将离子交换纤维应用于红霉素发酵液的脱色领域来提高红霉素产品的质量。

关键词 离子交换纤维; 红霉素; 脱色

中图分类号 TQ342.84

文献标识码 A

doi 10.3981/j.issn.1000-7857.2011.14.001

Application of Polypropylene Anion Exchange Fiber for Decoloration of Erythromycin Broth

CHEN Tao, ZENG Qingxuan, FENG Changgen, LI Mingyu

National Key Laboratory of Explosion and Technology; Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract The decoloration of the erythromycin broth by the polypropylene anion exchange fiber is studied in this paper, including the effects of contact time and pH value on decoloration characteristics. The results show that the polypropylene anion exchange fiber is better than the ion-exchange resin, with advantages such as higher exchange and rebirth speed. When the ambient temperature is 301K, the decoloration is fast, and the decoloration rate reaches 85.3% in 30 minutes, and the lose rate of erythromycin is 1.17% in a static test. The potency and the quality of the erythromycin product are improved through the dynamic decoloration by the ion-exchange fiber.

Keywords ion-exchange fiber; erythromycin; decoloration

0 引言

在红霉素工业生产过程中, 其发酵液色泽较深, 如果不进行脱色处理, 会影响到产品的色泽和产品合格率。目前工业生产大都使用活性炭进行脱色, 但是这种脱色方法存在红霉素收率低, 脱色剂不能再生, 环境污染严重等缺点。

红霉素发酵液中的色素大多是阴离子弱极性物质, 色素中的酚基等容易解离成负离子, 因此可以采用阴离子交换剂吸附色素负离子对发酵液进行脱色。此外, 由于强碱性阴离子交换剂功能基中的氮原子易与色素分子中的羟基、酚基等形成氢键; 色素分子的憎水部分还可以通过范德华力与离子交换剂中的苯环结合, 所以强碱性离子交换剂对色素有较强

的脱除能力。宋应华等^[1]通过实验证明 D293 树脂对红霉素发酵液具有良好的脱色效果, 处理量为 10BV 时 (用树脂处理溶液时, 通常将树脂装于圆筒形的树脂柱中, 溶液连续地通过。树脂柱内装载树脂的体积称为床容积 (Bed Volume, BV), 脱色率达到 68%。

离子交换纤维 (Ion-Exchange Fiber, IEF) 作为一种新型离子交换材料, 目前在红霉素工业中的应用尚处于研究阶段^[2]。研究结果表明^[3-6], 这是一种在生物脱色领域很有前途的离子交换材料。由于它主要是表面交换, 使其在交换速度和再生方面比离子交换树脂 (Ion-Exchange Resin, IER) 有较大的优势。研究强碱性阴 IEF 对红霉素发酵液的脱色性能具有一定

收稿日期: 2010-09-27; 修回日期: 2011-04-25

基金项目: 中国高技术研究发展计划 (863 计划) 项目 (2002AA245091)

作者简介: 陈涛, 博士后, 研究方向为功能材料的制备与应用, 电子信箱: chentao79@gmail.com; 曾庆轩 (通信作者), 教授, 研究方向为材料化学与应用, 电子信箱: zengqingxuan@263.net



的理论和实际意义。本文采用自制的强碱性阴 IEF 对红霉素发酵液进行脱色,获得了良好的结果,为阴 IEF 在红霉素工业生产领域的应用奠定了基础。

1 材料与方法

1.1 材料

聚丙烯基强碱性阴 IEF 为自制,交换容量为 $3.12\text{mmol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。试验前将阴 IEF 转型为 Cl-型,然后用蒸馏水洗至中性,烘干备用。

红霉素发酵液由桂林集琦广东韶关制药厂提供。

S-3C 型精密 pH 计,REX 公司;WZZ-1 自动指示旋光仪,上海物理光学仪器厂;721 型分光光度计,上海第三仪器厂;夹套式离子交换柱为自制。

1.2 方法

1.2.1 发酵液中色素含量及化学效价分析方法

分光光度法评价红霉素发酵液中色素含量。由于发酵液中色素具有多样性和组分复杂性,目前没有确切的测定方法。一般的评价方法是色素溶液在各波长扫描,制作不同波长时吸光度和稀释倍数之间的关系,将符合线性关系的波长选定为测量波长,并将该线性关系曲线作为标准曲线^[7]。

考察在 410—460nm 波长下(主要在黄色可见光区)色素浓度与吸光度值之间的线性关系。当波长为 410nm 时,稀释倍数与吸光度呈良好的线性关系。标准曲线的线性回归方程为 $A=0.00999X+0.04124$,线性相关系数 $R=0.9962$ 。其中, A 为吸光度, X 为色素相对浓度。因此本文于 410nm 处测定发酵液的吸收值,以吸光度值表示溶液色度的大小。

红霉素发酵液化学效价测定方法采用旋光度法。

1.2.2 脱色率及红霉素损失率的计算

将 1.00g 阴 IEF(干品)置于 100mL 锥形瓶中,加入一定量的红霉素发酵液,充分振荡,301K 恒温吸附一定时间后,测定脱色前后红霉素发酵液的化学效价和 $A_{410\text{nm}}$,计算脱色率和红霉素损失率^[8]。

$$\text{脱色率} = \frac{A_{\text{始}} - A_{\text{终}}}{A_{\text{始}}} \times 100\% \quad (1)$$

式中, $A_{\text{始}}$ 是脱色前发酵液的吸光度, $A_{\text{终}}$ 是脱色后发酵液的吸光度。

$$\text{红霉素损失率} = \frac{\text{脱色前化学效价} - \text{脱色后化学效价}}{\text{脱色前化学效价}} \times 100\% \quad (2)$$

1.2.3 静态脱色

将 1.00g 阴 IEF(干品)置于 100mL 锥形瓶中,加入一定量的红霉素发酵液,充分振荡,301K 恒温下进行吸附。

1.2.4 动态脱色

将 25.00g 阴 IEF(干品)湿法装填于内径为 27mm 的离子交换柱中,装填高度为 25cm。将一定量的红霉素发酵液在恒温 301K 时以 $10\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的流速流过离子交换柱,收集流出液,计算脱色率,将脱色的发酵液制成红霉素碱成品,测定其效价。

2 结果与讨论

2.1 接触时间对脱色效果的影响

准确称取 6 份质量为 1.00g 的 Cl-型阴 IEF 置于 100mL 锥形瓶中,向其中加入 50mL 红霉素发酵液(化学效价 $2735\mu\cdot\text{mL}^{-1}$, $\text{pH}=8.48$),充分振荡混合体系,分别测定接触时间为 0、10、20、30、40、50 和 60min 时红霉素发酵液的 $A_{410\text{nm}}$ 和化学效价,计算脱色率和红霉素损失率,结果见表 1。

表 1 不同接触时间对脱色效果的影响

Table 1 Effect of contact time on decoloration characteristics

接触时间/min	脱色率/%	红霉素损失率/%
0	0	0
10	67.8	0.79
20	78.0	1.04
30	85.3	1.17
40	85.6	1.25
50	87.0	1.46
60	87.0	1.54

由表 1 可以看出,阴 IEF 与发酵液接触时间超过 30min 即可达到脱色效果,脱色率为 85.3%,红霉素损失率为 1.17%。宋应华等^[1]采用 D293 树脂对红霉素发酵液进行静态脱色,4h 左右基本达到脱色平衡;发酵液的 pH 值为 6.9 时,脱色 60min 后脱色率为 53.2%,红霉素的损失率为 2.0%。采用阴 IEF 脱色,相同时间内脱色率为 87.0%,红霉素损失率为 1.54%。对比结果表明,阴 IEF 对发酵液的脱色效果明显优于 IER。阴 IEF 对发酵液的脱色效果明显,但红霉素的损失率却比较低,这主要有 3 个原因。首先,阴 IEF 中含有 $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$ 基团,三甲基结构使氮原子上的正电荷分散很好,这就使固定基团与反离子 Cl^- 能完全解离。当发酵液具有一定碱性时,色素中的酚基等很大程度地解离成负离子,因此 Cl^- 很容易与色素负离子进行交换;其次,阴 IEF 功能基团中的 N^+ 或 Cl^- 与极性色素分子中的偶极负端或偶极正端的离子-偶极相互作用力强;再次,阴 IEF 功能基团中的苯环易与色素分子中的憎水部分相结合,因此阴 IEF 对发酵液的脱色效果较好。阴 IEF 传质距离短,因此脱色速度快。脱色过程中,由于溶液呈碱性,红霉素大部分以分子形式存在,阴 IEF 对红霉素大分子仅有弱的物理吸附,使得红霉素损失率较低。

2.2 pH 值对脱色效果的影响

发酵液的 pH 值会影响溶液中色素化合物、红霉素以及阴 IEF 的解离情况,因此 pH 值是影响脱色效果的重要因素。pH 值过高或过低都不利于红霉素的稳定,因此,将红霉素发酵液的 pH 值调至 5.0—9.0 的范围内进行脱色实验,脱色时间 40min。测定发酵液的 $A_{410\text{nm}}$,计算红霉素损失率,结果如表 2 所示。

由表 2 可以看出,随着 pH 值的增大,阴 IEF 对发酵液的脱色效果越来越明显。当 pH 值小于 6.0 即偏酸性的环境下,



表 2 pH 值对脱色效果的影响
Table 2 Effect of pH value on decoloration characteristics

pH 值	A_{410nm}	脱色率/%
5.0	0.508	49.2
6.0	0.266	73.4
7.0	0.148	85.2
8.0	0.146	85.4
9.0	0.140	86.0

脱色率较低,主要是因为此酸度下溶液中酸性色素物质的解离受到抑制,不能与阴 IEF 发生离子交换。当 $pH \geq 7.0$ 时脱色率为 85% 以上,脱色效果明显。此外,由于红霉素是一种碱性苷,在偏碱性环境中以分子状态稳定存在,不会与阴 IEF 发生离子交换,也不会变性失活,损失率小,因此选择在中性或偏碱性环境中对发酵液进行脱色有实际意义。由于红霉素发酵液放罐 pH 值为中性或偏碱性,所以采用阴 IEF 脱色时可不必对其进行 pH 值调节直接脱色。

2.3 脱色效果对比

将阴 IEF 对红霉素发酵液脱色效果与 IER 进行比较,结果见表 3。

表 3 IEF 与 IER 对红霉素发酵液脱色效果对比
Table 3 Comparison of decoloration characteristics between IEF and IER

脱色剂	发酵液体积/mL 脱色剂质量/g	脱色 时间	脱色率/%	红霉素 损失率/%
强碱性 IEF	50/1	30min	85.3	1.17
D293 树脂	50/2	4h	72.9	1.9

由表 3 可以看出,阴 IEF 脱色时间为 30min 时吸附色素即可达到平衡,脱色率为 85.3%,红霉素的损失率为 1.17%;D293 树脂在 4h 左右达到吸附平衡,脱色率 72.9%,红霉素的损失率为 1.9%^[1];阴 IEF 的处理量比 D293 树脂大 1 倍。因此,与 IER 相比阴 IEF 处理量大,脱色速率快,脱色率高且红霉素的损失率小,故阴 IEF 是一种性能优良的脱色剂。

2.4 动态脱色对红霉素产品性能指标的影响

采用有效的吸附剂去除红霉素中的色素可以显著提高红霉素成品的效价和质量,增强其市场竞争力。为了检验经阴 IEF 脱色后红霉素碱成品的性能如何变化,以及脱色过程固定床操作是否可行,进行了阴 IEF 对红霉素发酵液动态脱色放大实验,计算脱色率,并将脱色后的溶液进一步处理制得红霉素碱成品,比较脱色前后红霉素碱成品的性能指标。

准确称取 25.00g Cl-型阴 IEF(干品),湿法装柱。取红霉素发酵液 2500mL(化学效价 $2735U \cdot mL^{-1}$, $pH=8.48$),环境温度 301K 恒温条件下,发酵液以 $10mL \cdot min^{-1}$ 的流速流过离子交换柱。每 600mL 收集一次样品,共收集到 4 个样液,处理量为 2400mL。表 4 给出了各处理液的性能指标。

表 4 红霉素发酵液动态脱色试验结果
Table 4 Dynamic decoloration characteristics of IEF for erythromycin fermentation

样品	pH 值	化学效价/($U \cdot mL^{-1}$)
发酵原液	8.48	2735
处理液 1	8.45	2630
处理液 2	8.69	2456
处理液 3	8.78	2445
处理液 4	8.80	2456

由表 4 可以看出,经过 Cl-型强碱性阴 IEF 的脱色处理,处理液的化学效价和 pH 值较发酵原液变化不大。当流速为 $10mL \cdot min^{-1}$,处理量为 2400mL 时,脱色率为 72.5%。

将处理液进一步加工制成红霉素碱成品,测其效价,与未脱色制备的成品进行比较,结果见表 5。

表 5 脱色和未脱色红霉素碱的效价
Table 5 Comparison of titre between erythromycin products with and without decoloration

品名	干品效价/($U \cdot mg^{-1}$)	湿品效价/($U \cdot mg^{-1}$)
未脱色红霉素碱	889	853
脱色红霉素碱	913	876
效价增长率/%	2.70	2.70

由表 5 可以看出,脱色后红霉素碱成品的干品效价由 $889U \cdot mg^{-1}$ 提高至 $913U \cdot mg^{-1}$,湿品效价由 $853U \cdot mg^{-1}$ 提高至 $876U \cdot mg^{-1}$,效价增长率均为 2.70% 左右。结果表明,阴 IEF 对红霉素发酵液动态脱色效果好,脱色过程中红霉素溶液的化学效价变化较小,说明脱色不影响红霉素的最终收率。因此在实际工业生产中,可根据市场需求,用阴 IEF 对红霉素溶液进行脱色,既可提高红霉素成品的质量又不影响其收率。

2.5 阴 IEF 的再生

阴 IEF 使用一段时间后,吸附色素接近饱和状态,必须对其进行解吸再生,使之恢复原来的性能。表 6 给出了不同再生剂的再生效果。

表 6 不同再生剂对阴 IEF 再生效果
Table 6 Comparison of regeneration effects among different regenerants

再生液	原交换容量 /($mmol \cdot g^{-1}$)	再生后交换容量 /($mmol \cdot g^{-1}$)	脱色率 /%	再生后纤维 脱色率/%
$1mol \cdot L^{-1}$ HCl	3.12	2.04	86.0	67.5
无水乙醇	3.12	0.96	86.0	31.6
30%乙醇+ 70% HCl	3.12	2.42	86.0	75.5
50%乙醇+ 50% HCl	3.12	2.95	86.0	82.7

由表 6 可以看出, 体积百分含量为 50% 乙醇+体积百分含量为 50% HCl 的再生效果最好。这主要是因为色素分子大多呈阴离子状态存在, 被阴 IEF 吸附后, 用盐酸容易洗脱; 还有一部分色素易溶于乙醇。因此, 用盐酸+乙醇的混合液作为再生剂再生效果比较好, 再生后纤维容易洗至中性, 有利于重复使用。选择 50% 乙醇+50% HCl 混合液对阴 IEF 进行再生, 再生率达到 94.6%, 再生后纤维的脱色率为 82.7%。

3 结论

(1) 采用阴 IEF 对红霉素发酵液进行脱色, 在 30min 即可达到脱色平衡, 脱色速率远大于 IER。

(2) 中性或偏碱性环境中强碱性阴 IEF 对红霉素发酵液有较高的脱色率, 红霉素损失率小。当红霉素发酵液 pH 值为 8.48 时, 阴 IEF 与色素在 30min 时交换饱和, 红霉素发酵液脱色率为 85.3%, 红霉素损失率为 1.17%。

(3) 吸附色素饱和的阴 IEF 容易再生, 再生速度快。选择 50% 乙醇+50% HCl 混合液对阴 IEF 进行再生, 再生率达到 94.6%, 再生后纤维的脱色率为 82.7%, 阴 IEF 再生后的脱色性能变化不大。

参考文献 (References)

- [1] 宋应华, 朱家文, 陈葵. 红霉素发酵液大孔树脂法脱色过程研究[J]. 中国抗生素杂志, 2007, 31(7): 408-411.
Song Yinghua, Zhu Jiawen, Chen Kui. *Chinese Journal of Antibiotics*, 2007, 31(7): 408-411.
- [2] 胡秀峰. 聚丙烯接枝丙烯酸制备离子交换纤维及其应用研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2004.
- [3] Hu Xiufeng. Studies on the preparation of ion exchange fiber through grafting acrylic acid onto polypropylene fiber and its application [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2004.
- [4] 李明愉, 曾庆轩, 冯长根. 离子交换纤维对蔗糖清汁的脱色[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(4): 128-131.
Li Mingyu, Zeng Qingxuan, Feng Changgen. *Food and Fermentation Industries*, 2004, 30(4): 128-131.
- [5] 邓琼, 冯长根, 曾庆轩. 离子交换纤维在碳法甘蔗糖汁脱色中的应用[J]. 食品与发酵工业, 2004, 30(7): 12-16.
Deng Qiong, Feng Changgen, Zeng Qingxuan. *Food and Fermentation Industries*, 2004, 30(7): 12-16.
- [6] 周定怀, 邓琼, 曾桂生, 等. 阴离子交换纤维在甘蔗糖汁脱色中的应用研究[J]. 广西蔗糖, 2004(1): 41-45.
Zhou Dinghui, Deng Qiong, Zeng Guisheng, et al. *Guangxi Sugarcane & Cane Sugar*, 2004(1): 41-45.
- [7] 曾庆轩, 邓琼, 冯长根. 离子交换纤维对亚硫酸法糖汁脱色性能研究[J]. 离子交换与吸附, 2005, 21(1): 40-46.
Zeng Qingxuan, Deng Qiong, Feng Changgen. *Ion Exchange and Adsorption*, 2005, 21(1): 40-46.
- [8] 陈勇. 以离子交换法为核心典型胞外(米多霉素)和胞内(S-腺苷甲硫氨酸)产物制备技术的研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2004.
Chen Yong. Study on the preparation of representative extracellular (mildiomycin) and intracellular (S-adenosylmethionine) products centered on ion-exchange process[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2004.
- [9] 刘永宁, 史作清, 何炳林. 脱色树脂性能研究 [J]. 离子交换与吸附, 1993, 9(5): 429-432.
Liu Yongning, Shi Zuqing, He Binglin. *Ion Exchange and Adsorption*, 1993, 9(5): 429-432.

(责任编辑 岳臣)

·学术动态·

“中国古生物学会第 26 届学术年会”征文

中国古生物学会将于 2011 年 10 月 18—20 日在贵州召开“中国古生物学会第 26 届学术年会”。

征文范围: 古无脊椎动物学、微体古生物学、古植物和孢粉学、古脊椎动物学、古人类学、生物地层学、地球生物学、古生态学、古地理学以及古气候学、地史时期生物多样性、重大生物地质事件与环境变化、古生物化石数据库、古生物学教学与人才培养、博物馆与科普教育、古生物学期刊与出版以及古生物化石保护等。

通信地址: 南京市北京东路 39 号 (210008) 中国古生物学会秘书处; 联系电话: 025-8328 2138; 传真: 025-8335 7026; 电子信箱: psc@nigpas.ac.cn

会议网址: www.china-psc.org.cn/xhdt/detail.asp?newid=580&leibieid=42