

离子交换树脂分离纯化天然橡胶乳清中麦角硫因

姜士宽¹, 李 涓², 张桂梅¹, 徐 荣¹, 丁 丽³

1. 云南省热带作物科学研究所/云南省天然橡胶可持续利用研究重点实验室(筹)/天然橡胶良种选育与栽培技术国家地方联合工程研究中心, 云南景洪 666100; 2. 普洱学院生物与化学学院, 云南普洱 665000; 3. 中国热带农业科学院橡胶研究所, 海南海口, 571101

摘 要: 研究离子交换树脂对麦角硫因(EGT)的吸附分离性能, 筛选出适合用于分离纯化天然橡胶乳清(NRS)中 EGT 的离子交换树脂, 并确定最佳工艺参数。通过比较 9 种不同型号的阳离子交换树脂对 EGT 的吸附容量和解吸率, 选出最优的离子交换树脂, 并通过静态、动态吸附试验考察无机盐浓度、pH、上样液浓度、上样流速、洗脱液浓度、洗脱流速对树脂吸附、解吸效果的影响。结果表明, SA-2 阳离子交换树脂最适合 NRS 中 EGT 的分离纯化, 最佳工艺条件为: 上样液 pH 为 3.0~4.0, 上样流速为 2 BV/h, 洗脱流速为 1 BV/h, 洗脱液氨水质量浓度为 0.5%, 提高上样液中 EGT 浓度更有利于树脂对 EGT 的吸附。验证试验表明, SA-2 阳离子交换树脂是分离纯化 NRS 中 EGT 的理想介质, 为工业化生产 EGT 奠定理论基础。

关键词: 天然橡胶乳清; 麦角硫因; 离子交换树脂

中图分类号: TQ332

文献标志码: A

Separation and Purification of Ergothioneine from Natural Rubber Serum with Ion Exchange Resin

JIANG Shikuan¹, LI Juan², ZHANG Guimei¹, XU Rong¹, DING Li³

1. Yunnan Institute of Tropical Crops / Yunnan Key Laboratory of Sustainable Utilization Research on Rubber Tree / National and Local Joint Engineering Research Center of Breeding and Cultivation Technology of Rubber Tree, Jinghong, Yunnan 666100, China; 2. School of Biological and Chemical Science, Puer University, Pu'er, Yunnan 665000, China; 3. Rubber Research Institute, Chinese Academy of Tropical Agricultural Sciences, Haikou, Hainan 571101, China

Abstract: The adsorption and desorption rates of nine cationic exchange resins on ergothioneine (EGT) were investigated to screen out the ion exchange resin suitable for the separation and purification of EGT from natural rubber serum (NRS) and determine the optimum process parameters. The results showed that the SA-2 cation exchange resin was the most suitable for the separation and purification of EGT from NRS, and the optimum parameters were as follows: pH of sample loading 3.0–4.0, sample loading flow rate 2 BV/h, and eluted with 0.5% ammonium hydroxide at the flow rate of 1 BV/h. Furthermore, a higher sample loading concentration was more conducive to the adsorption capacity of resin. Under the conditions, the EGT elution rate could reach 97.83%. This research indicated that the SA-2 cation exchange resin is an ideal medium for the separation and purification of EGT from NRS, which would lay a theoretical foundation for the industrial production of EGT.

Keywords: natural rubber serum (NRS); ergothioneine; ion exchange resin

DOI: 10.3969/j.issn.1000-2561.2024.05.015

麦角硫因(L-ergothioneine, EGT)是一种天然氨基酸类强抗氧化剂, 化学式为 $C_9H_{15}N_3O_2S$,

收稿日期 2023-05-05; 修回日期 2023-06-25

基金项目 云南省热带作物科技创新体系建设专项资金项目(No. RF2023-13); 云南省现代农业橡胶产业技术体系建设专项(No. 2023KJTX008-06); 中国热带农业科学院基本科研业务费专项资金项目(No. 1630022020029)

作者简介 姜士宽(1983—), 男, 学士, 副研究员, 研究方向: 天然橡胶乳清的高值化利用。

具有抗氧化、维持 DNA 的生物合成、细胞的正常生长和细胞免疫等多种生物活性^[1], 也因其具有抗辐射、美白和抗衰老等功效而应用于高端化妆品中^[2]。自 2005 年发现 EGT 转运蛋白 (ETT/OCTN1) 以后, EGT 逐渐成为研究的热点, 与之相应的针对该化合物的报道也呈指数级增长^[3]。自然界中, EGT 主要由微生物合成, 植物和动物自身不能合成, 只能从外部摄取^[4-5]。EGT 的制备方法有天然生物提取法、化学合成法和生物合成法。天然生物提取法所用原料主要是蘑菇类真菌, 但因其含量低, 原料成本高, 不具备工业化提取价值。化学合成法有溶剂残留和合成成本高的问题, 采用此方法的生产厂家较少。目前工业化生产 EGT 主要采用生物合成法, 随着生物合成学的快速发展, 大大加快了微生物发酵生产 EGT 的研究^[6]。目前公开报道制备 EGT 的最高水平为发酵 220 h 产量达到 (1.63 ± 0.04) g/L^[7], 但受发酵设备及发酵周期的制约, 扩大生产规模的成本较高, 至今 EGT 价格依然高达 20 万元/kg, 生物合成法还有待更进一步的技术突破。

橡胶树 (*Hevea brasiliensis*) 是热带地区一种重要的经济林木, 所产天然胶乳是一种乳状水分散体, 由约 35% 的橡胶烃粒子和 65% 的乳清组成。1968 年 TAN 等^[8]首次在天然胶乳中发现有 EGT, 因其是由土壤中的微生物合成^[9], 所以受季节、植胶环境的影响较大。笔者对多个样品检测发现, EGT 在西双版纳地区所取天然橡胶乳清 (NRS) 中的含量通常在 10~15 mg/L, 最高为 113 mg/L, 最低为 2.7 mg/L。可能因为 NRS 中 EGT 含量过低, 至今未见工业化提取的报道, 但相较于生物合成法, NRS 有着一项无可比拟的优势, 我国天然橡胶种植面积为 113.33 余万 hm^2 , 干胶产量约为 80 万 $\text{t}^{[10]}$, 由此产生巨量的 NRS, 且属于零成本甚至负成本的 EGT 提取原料, 因为在制胶厂, NRS 作为高浓有机废水的处理成本高昂。

本研究通过对比 9 种离子交换树脂对 EGT 的吸附-解吸效果, 筛选出了效果较好的树脂型号, 并研究了该树脂的最佳吸附和洗脱条件, 经试验验证, 该树脂能很好地对 NRS 中的 EGT 进行分离纯化, 为从 NRS 中工业化提取 EGT 提供了理论依据。

1 材料与方法

1.1 材料

本研究供试材料为: 乳清 (天然胶乳加酸凝

固后挤压获得); 麦角硫因 (上海麦角硫因生物科技集团有限公司); 001×7、S1100 离子交换树脂 (西安蓝晓科技新材料股份有限公司); SA-2 离子交换树脂 (安徽三星树脂科技有限公司); D001、D61、D72、D81、JK008、001×10 离子交换树脂 (郑州和成新材料科技有限公司); 超滤膜、纳滤膜 (SUEZ 环境集团)。

仪器设备: 4040 型、2540 型膜分离设备 (杭州道纳膜科技有限公司); UV-2700 型紫外分光光度计 (日本岛津制作所); CHA-SAS 制冷气浴恒温振荡器 (常州市金坛区指前镇旭日实验仪器厂)。

1.2 方法

1.2.1 上样液制备 NRS 过 2500 Da 超滤膜, 滤过液过纳滤膜, 收集截留液继续减压蒸馏至原 NRS 体积的 1%~2%, 浓缩液用 1% 活性炭 70~80 °C 脱色 30 min, 得到无色乳清处理液, 加入 5 倍体积的去离子水, 并用 EGT 纯品调至所需浓度, 备用。

1.2.2 离子交换树脂预处理 新购树脂置于烧杯中, 用饱和食盐水浸泡树脂 24 h, 然后用去离子水洗涤至上清液无色无异味。用 4 倍树脂体积的 1 mol/L 的 HCl 溶液浸泡 4 h, 去离子水洗涤至 pH 为 5 左右, 再用 4 倍树脂体积的 1 mol/L 的 NaOH 溶液浸泡 4 h, 去离子水洗涤至中性, 最后用 4 倍树脂体积的 1 mol/L HCl 溶液浸泡 6 h, 将树脂转换为 H 型, 用去离子水洗涤至 pH 5~6 后备用。

1.2.3 装柱 取预处理过的树脂缓慢转移至层析柱内, 柱床体积为 50 mL, 柱规格为 200 mm×25 mm, 柱内预先加入高度为 4 cm 的去离子水, 液面上升至距管口 2 cm 处结束, 待树脂完全沉下后用去离子水以 2 BV/h 速度平衡树脂柱, 去离子水用量为 2~3 BV。

1.2.4 EGT 标准曲线建立 精密称取 EGT 纯品 10 mg, 于 100 mL 容量瓶中加纯水配制成浓度为 100 mg/L 的标准品贮备液。分别吸取 0.9、0.8、0.7、0.6、0.5、0.4 mL 标准品溶液定容于 10 mL 容量瓶中, 经 0.22 μm 微孔滤膜过滤, 即得一系列浓度梯度的标准品溶液。在波长 258 nm 条件下用紫外分光光度计测出标准溶液的吸光度, 绘制标准曲线。

1.2.5 离子交换树脂筛选 称取 2 g 经预处理的湿树脂, 置于 150 mL 具塞三角瓶中, 加入 EGT 浓度为 1.5 mg/mL, pH 为 4.0 的上样液 40 mL, 在 25 °C, 转速 100 r/min 的摇床中振荡 24 h, 使

树脂吸附饱和, 取上清液测定溶液中 EGT 的浓度, 并按公式计算各树脂对 EGT 的静态吸附容量 (Q) 和吸附率 (X)。

将吸附饱和的树脂滤去残液, 用去离子水洗涤 2 次, 加入质量浓度 0.5% 的氨水 40 mL, 在 25 °C, 转速 100 r/min 的摇床中振荡解吸 12 h, 取上清液测定 EGT 含量, 并计算解吸率 (B)。

$$Q = \frac{(C_0 - C_1) \times V_1}{m}$$

$$X = \frac{(C_0 - C_1)}{C_0} \times 100\%$$

$$B = \frac{C_2 \times V_2}{(C_0 - C_1) \times V_1} \times 100\%$$

式中, Q 为树脂对 EGT 的静态吸附容量, mg/g; X 为树脂对 EGT 的吸附率, %; B 为洗脱液对 EGT 的解吸率, %; C_0 为 EGT 的初始浓度, mg/mL; C_1 为吸附结束后溶液中 EGT 浓度, mg/mL; V_1 为所加入的上样液体积, mL; m 为树脂的质量, g; C_2 为解吸液中 EGT 浓度, mg/mL; V_2 为所加入的解吸液体积, mL。

1.2.6 无机盐浓度对树脂吸附的影响 称取 2.00 g 预处理好的 SA-2、D61 树脂各 4 份, 依次加入 50 mL、pH 4.0 浓度为 2.5 mg/mL 的 EGT 标准品配制液, 其中 NaCl 浓度分别为 0、0.1、0.5、1 mol/L, 密封置于 25 °C 水浴摇床上, 100 r/min 持续振荡 6 h, 测定上清液中的 EGT 含量, 通过静态吸附容量考察无机盐对吸附的影响。

1.2.7 SA-2 阳离子交换树脂静态吸附动力学曲线 称取 4 g 经预处理的湿树脂, 置于 250 mL 具塞三角瓶中, 加入 EGT 浓度为 2.5 mg/mL, pH 4.0 的上样液 100 mL, 分别于吸附 0.5、1、1.5、2、3、4、6、8、10、12、24 h 时取 0.5 mL 上清液, 测定吸光值, 依据标准曲线计算上清液的 EGT 含量和吸附量, 绘制 SA-2 树脂静态吸附曲线。

1.2.8 pH 对树脂吸附的影响 称取 2.00 g 预处理好的 SA-2 树脂 6 份, 依次加入 40 mL pH 分别为 2.5、3.0、3.5、4.0、4.5、5.0, 浓度为 1.5 mg/mL 的上样液, 密封置于 25 °C 水浴摇床上, 100 r/min 持续振荡 24 h, 测定上清液中的 EGT 含量, 通过静态吸附容量确定最佳 pH。

1.2.9 氨水浓度对解吸率的影响 称取 2.00 g 预处理好的 SA-2 树脂 6 份, 依次加入 50 mL pH 4.0 浓度为 2.5 mg/mL 的上样液, 密封置于 25 °C 水浴摇床上, 100 r/min 持续振荡 24 h, 抽滤洗涤树脂,

分别加入浓度为 0.5%、1%、2%、3%、4% 和 5% 的氨水溶液 50 mL 解吸 12 h, 测定上清液中的 EGT 含量, 通过解吸率确定最佳氨水浓度。

1.2.10 上样液浓度对树脂吸附的影响 配制 pH 为 4.0, EGT 浓度分别为 2.5、5.0 和 10 mg/mL 的上样液, 以 2 BV/h 的流速进行上样吸附, 当流出液中 EGT 浓度达到上样液浓度的 10% 时为 EGT 的穿透点, 停止上样。用 2 BV 去离子水洗涤树脂, 收集流出液和洗涤液, 测量其体积和 EGT 浓度, 计算树脂的吸附量, 考察不同上样液浓度下树脂对 EGT 的吸附效果。

1.2.11 上样液流速对树脂吸附的影响 取 3 份处理好的 SA-2 树脂各 50 mL 装柱, 将 EGT 浓度为 5 mg/mL、pH 4.0 的上样液上柱, 分别控制上样液以 1、2、3 BV/h 的流速通过层析柱进行动态吸附, 当流出液中 EGT 浓度达到上样液浓度的 10% 时, 停止上样, 测定流出液中 EGT 含量, 通过吸附量确定最佳上样液流速。

1.2.12 洗脱流速对洗脱效果的影响 SA-2 树脂吸附完成后, 用 2 BV 的去离子水洗柱, 用浓度 0.5% 的氨水溶液分别以 1、2、3 BV/h 的流速对树脂柱进行洗脱, 0.5 BV 每管收集洗脱液, 测定 EGT 浓度, 绘制洗脱曲线, 确定最佳洗脱流速。

2 结果与分析

2.1 静态吸附试验

2.1.1 离子交换树脂的筛选 试验选用了 9 个型号的离子交换树脂, 不同离子交换树脂对 EGT 的吸附量、吸附率和解吸率如表 1 所示, SA-2 阳离子交换树脂对 EGT 具有最高的吸附率, D001 和 D61 树脂吸附率相当, 但 D61 比 D001 有着更高的解吸率, 综合考虑, 初步选定凝胶型的 SA-2 和大孔型的 D61 两种树脂作为后续试验用树脂。

2.1.2 无机盐浓度对树脂吸附效果的影响 NRS 中含有各种无机盐, 能够被阳离子交换树脂吸附, 对树脂吸附 EGT 具有较大影响。在 EGT 纯品配制的上样液中添加不同比例的 NaCl, 考察无机盐浓度对树脂吸附效果的影响, 结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 0.5 mol/L 及以下的 NaCl 浓度对 SA-2 树脂吸附 EGT 几乎无影响, 甚至 0.1 mol/L 的低浓度 NaCl 会提升 SA-2 树脂对 EGT 的吸附。当 NaCl 浓度继续增大时, 树脂对 EGT 的吸附量呈下降趋势, NaCl 浓度达到 1 mol/L 时, 树脂对 EGT 的吸附量降至 39.48 mg/g。而 D61 树脂则受

表 1 不同离子交换树脂对 EGT 的静态吸附
Tab. 1 Static adsorption property of different ion exchange resins on EGT

树脂型号 Type of resin	树脂极性 Polarity of resin	吸附量 Adsorbing capacity/(mg·g ⁻¹)	吸附率 Adsorbing rate/%	解吸率 Desorption rate/%
001×7	强酸性阳离子	12.04	50.78	68.67
S1100	强酸性阳离子	12.91	54.97	66.57
SA-2	强酸性阳离子	21.64	89.40	66.36
D001	大孔强酸性阳离子	20.48	84.81	58.76
D61	大孔强酸性阳离子	20.56	84.71	64.38
D72	大孔强酸性阳离子	8.55	36.66	82.75
D81	大孔强酸性阳离子	16.02	65.54	70.05
JK008	强酸性阳离子	18.43	76.31	64.89
001×10	强酸性阳离子	18.18	76.65	61.97

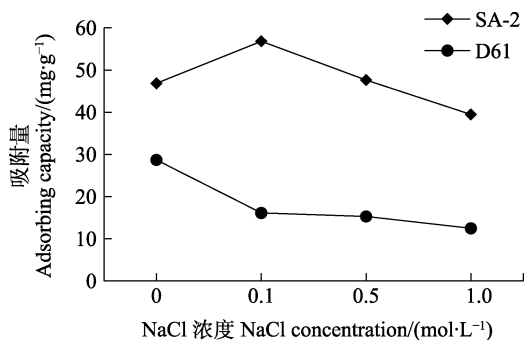


图 1 NaCl 浓度对树脂吸附的影响
Fig. 1 Effect of different NaCl concentrations on adsorption capacity of SA-2 and D61 ion exchange resins

NaCl 的影响较大，当 NaCl 浓度由 0 增加至 0.1 mol/L 时，其对 EGT 的吸附量由 28.70 mg/g 陡降至 16.13 mg/g，并随着 NaCl 浓度升高而逐步降低。试验最终确定 SA-2 阳离子交换树脂作为后续试验用树脂。

2.1.3 SA-2 阳离子交换树脂的静态吸附动力学曲线 SA-2 阳离子交换树脂的静态吸附过程如图 2 所示，在吸附开始的 0.5 h 内 EGT 快速吸附至 SA-2 树脂内部，吸附量达到 31.63 mg/g，吸附率为 56.39%，随后吸附速度明显降低。这是因为一方面随着吸附的进行，溶液中 EGT 浓度逐渐降低，其与树脂上的 H⁺ 交换效率逐渐降低，吸附速

度随之下降；而另一方面，在吸附初期，吸附过程处于液膜扩散阶段，溶液中的 EGT 被快速吸附至树脂表面，随着吸附时间的延长，吸附进入膜扩散和粒内扩散阶段，溶液中的 EGT 受到树脂表面以及树脂孔隙产生的阻力增加，扩散速度逐渐降低^[11]，24 h 后吸附量最终达到 54.88 mg/g，吸附率达到 97.96%。

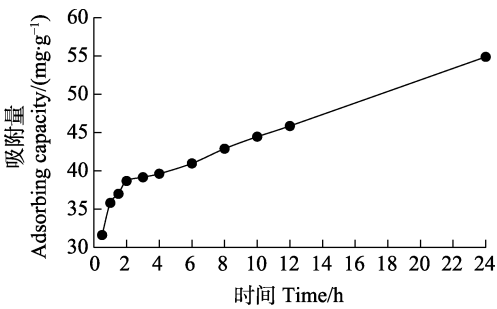


图 2 SA-2 阳离子交换树脂的静态吸附动力学曲线
Fig. 2 Static adsorption kinetics curve of SA-2 ion exchange resin

2.1.4 pH 对吸附效果的影响 pH 对离子交换平衡有着重要影响，其通过影响溶液中物质的带电性从而影响离子交换树脂的交换容量^[12]。工厂内天然胶乳加酸凝固后获得的乳清 pH 一般在 4~5 之间，试验选定 pH 测试范围为 2.5~5.0。如图 3 所示，SA-2 树脂对 EGT 的吸附随 pH 的升高呈现先升高后降低的趋势，当 pH 在 3.0~4.0 之间时，SA-2 树脂对 EGT 的吸附量较大，吸附量范围为 19.77~20.00 mg/g，pH 2.5 或 4.8 时吸附量相当，分别为 18.60 mg/g 和 18.64 mg/g，整体而言，在试验范围内，pH 对吸附效果有一定影响，但影响较小。

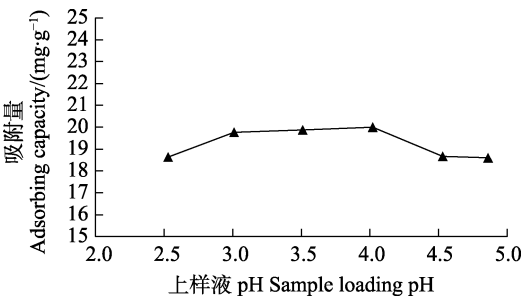


图 3 pH 对吸附效果的影响
Fig. 3 Effect of pH value on adsorption capacity of SA-2 ion exchange resin

2.1.5 洗脱液浓度对解吸率的影响 试验采用易于蒸馏去除的氨水作为洗脱剂，氨水浓度对解吸率的影响如图 4 所示。由图 4 可知，0.1%质量浓

度的氨水溶液对 EGT 的解吸率较低, 只有 35.52%, 当氨水质量浓度达到 0.5% 时, 解吸率达到最高 72.92%, 随着氨水浓度的继续升高, 解吸率呈逐渐下降趋势, 这是因为洗脱液中的 NH_4^+ 对离子交换树脂表面的双电层不仅有交换作用, 还有压缩作用, 随着洗脱液浓度的增大, 树脂反离子的扩散层被压缩, 扩散层中部分反离子变成固定层中的反离子, 扩散层的活动范围变小, 从而影响了洗脱效果。当氨水质量浓度达到 5% 时, 解吸率降至 63.27%, 试验最终确定最佳洗脱液的氨水质量浓度为 0.5%。

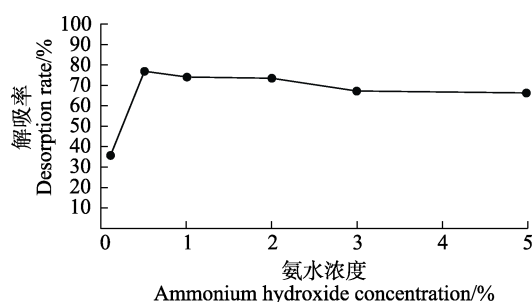


图 4 洗脱液浓度对解吸率的影响

Fig. 4 Effect of eluent concentration on desorption rate of SA-2 ion exchange resin

2.2 动态吸附试验

2.2.1 上样液浓度对树脂动态吸附效果的影响

NRS 中的 EGT 非由橡胶树合成, 不同季节、不同植胶环境都有可能导致 EGT 含量的差别, 这也导致制备的乳清处理液中 EGT 的浓度会有较大差异。试验初期, 实验室内制备的乳清处理液中 EGT 浓度仅为 1.5 mg/mL 左右, 后提高到 2.5 mg/mL, 目前可以达到 5 mg/mL, 随着技术成熟, 会进一步提高乳清处理液中的 EGT 浓度, 所以, 本试验配制的上样液最高浓度到 10 mg/mL, 考察 EGT 浓度对吸附效果的影响。

以流出液中 EGT 质量浓度达到上样液质量浓度的 10% 时, 为停止上样点^[13-14]。EGT 浓度分别为 2.5、5.0、10 mg/mL 的上样液的上样体积分别为 32.5、20.5、19.5 BV。浓度为 10 mg/mL 的上样液上样体积大大低于浓度为 2.5 mg/mL 的上样液, 可大幅缩减上样时间。由图 5 可知, 上样液浓度为 10 mg/mL 时, SA-2 树脂对 EGT 的吸附量高达 214.51 mg/g, 远大于上样液浓度为 2.5 mg/mL 的 68.49 mg/g 和浓度为 5.0 mg/mL 的 83.84 mg/g 的吸附量, 这可能是因为较高浓度的上样液变相降低了溶液中无机盐、氨基酸类物质的相对浓度, 高浓

度上样液 10% 停止上样点的浓度较高也是一个重要原因。综上可知, 在制备乳清上样液时, 应尽量提高 EGT 浓度。

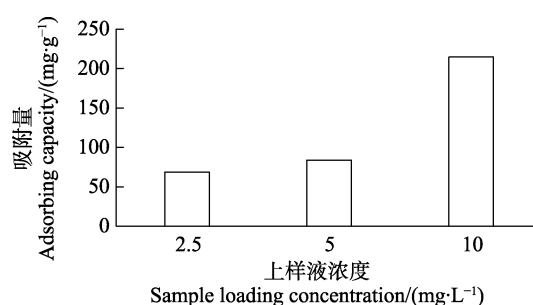


图 5 上样液浓度对 SA-2 树脂动态吸附效果的影响

Fig. 5 Effect of sample loading concentration on dynamic adsorption capacity of SA-2 ion exchange resin

2.2.2 上样液流速对树脂动态吸附效果的影响

上样液流速对树脂动态吸附的影响如图 6 所示, 从图 6 可以看出, 上样流速越快, 流出液浓度上升越快, 越早达到上样液浓度的 10%, 即停止上样点, 这就意味着树脂对 EGT 的吸附量也越少, 上样液流速为 1、2、3 BV/h 对应的上样体积分别为 10、9.5、8.5 BV, 对应的上样时间分别为 10、4.75、2.83 h, 兼顾吸附量和生产效率, 确定 2 BV/h 为最佳上样流速。

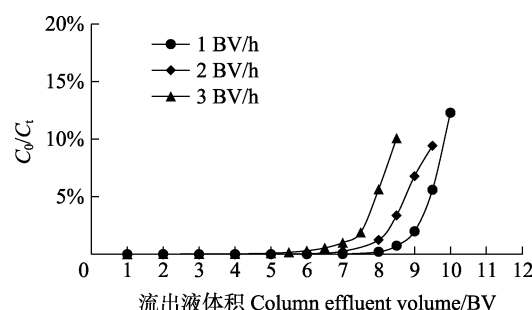


图 6 上样液流速对树脂动态吸附效果的影响

Fig. 6 Effect of sample loading flow rate on dynamic adsorption capacity of SA-2 ion exchange resin

2.2.3 洗脱流速对树脂洗脱性能的影响

不同洗脱流速下的洗脱曲线如图 7 所示, 从图 7 可以看出, 洗脱流速越低, 峰型越集中, 峰宽也更窄, 当洗脱流出液中 EGT 浓度降至 5 mg/L 左右时, 1、2、3 BV/h 的洗脱流速分别需要 6、9.5、16 BV 的洗脱液, 对应的洗脱时间分别为 6、4.75、5.3 h。3 个流速下所需洗脱时间差别不大但洗脱液用量差异较大, 这是因为洗脱流速越快, 洗脱液在树脂内的停留时间越短, 洗脱液还未充分交换树脂吸附的 EGT 就已经穿透流出, 洗脱流速越快所需

洗脱液的量也就越大。综合考虑洗脱时间以及洗脱液用量, 确定最佳洗脱流速为 1 BV/h。

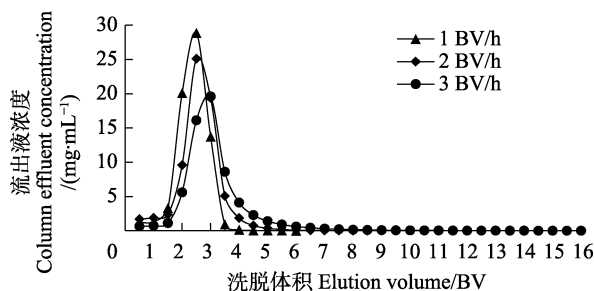


图7 不同洗脱流速下的洗脱曲线

Fig. 7 Elution curves of different elution flow rates

2.3 验证试验

验证试验不仅是对筛选出的 SA-2 树脂进行验证, 其目的也包括利用所选树脂对乳清处理方法进行调整、优化。前 4 次验证试验中, 采用完全由 NRS 制备的上样液, 上样体积在 1 BV 时流出液中 EGT 浓度即超过了上样液浓度的 10%, 甚至达到 30% 的浓度, 树脂对 EGT 的吸附量最低仅为 4 mg/g, 经过不断调整乳清处理方法, 最终得到吸附洗脱效果都较好的乳清处理液。

采用完全由 NRS 制备的上样液, 充分去除无机盐等杂质, 测得上样液中 EGT 浓度为 2780.12 mg/L, pH 为 2.5, 考虑到无机盐比 pH 对 SA-2 树脂吸附 EGT 的影响更大, 验证试验未调节上样液 pH, 以免引入更多的无机盐。由图 8 可以看出, 当上样体积达到 14.5 BV 时, 流出液的 EGT 浓度达到 280.01 mg/L, 达到上样液浓度的 10%, 用 2 BV 的去离子水洗涤树脂, 计算得到树脂对 EGT 的吸附量为 40.18 mg/g, 吸附情况良好。

用 0.5% 质量浓度的氨水溶液以 1 BV/h 流速对树脂柱进行洗脱, 由图 9 可以看出, 当洗脱体积达到 5.5 BV 时, EGT 浓度达到最高, 为

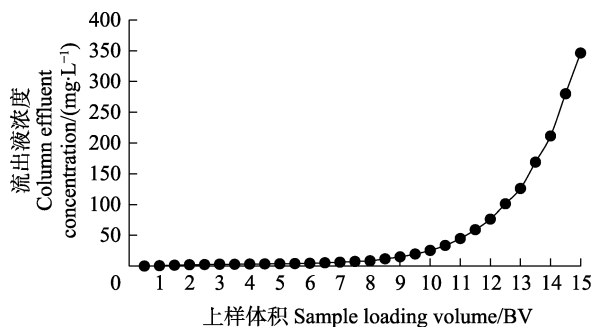


图8 验证试验的吸附曲线

Fig. 8 Adsorption curve of verification test

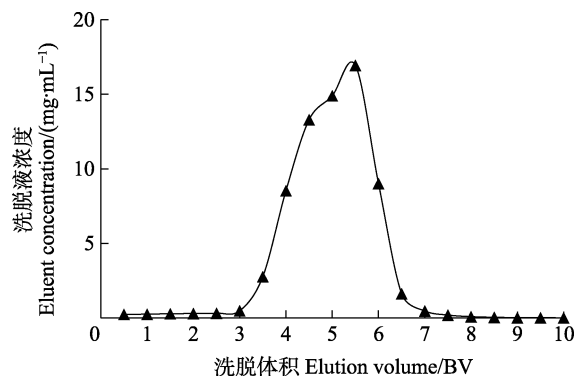


图9 验证试验的洗脱曲线

Fig. 9 Elution curve of verification test

16.93 mg/mL, 洗脱至流出液中 EGT 含量约 5 mg/L 时需要 10 BV 的洗脱液, 计算得到 EGT 洗脱率为 95.83%, 洗脱情况良好, 洗脱液经减压蒸馏除氨后能顺利结晶, 经高效液相色谱检测, 结晶样品纯度达到 99.98%。验证试验表明, SA-2 阳离子交换树脂对 NRS 中 EGT 分离纯化性能较好。

3 讨论

NRS 中含有各种无机盐、氨基酸等成分^[15], 这些离子成分能够被阳离子交换树脂交换吸附, 对树脂吸附目标产物 EGT 具有较大影响。试验中, 采用完全由 NRS 制备的上样液, 9 种离子交换树脂吸附效果都极差, 无法区分出优劣, 所以, 本实验将 NRS 处理液用 5 倍去离子水进行稀释, 降低各种干扰成分的浓度, 再添加 EGT 纯品配制所需浓度, 在此条件下筛选出吸附效果较好的树脂, 最后用完全由 NRS 制备的上样液进行验证试验, 验证试验结果表明该方法合理、可行, 筛选出的树脂可以用于 NRS 中 EGT 的分离纯化。

自天然橡胶产业形成以来, 国内外学者对 NRS 开展了多种用途的利用研究, 但结果都停留于实验室阶段, 目前没有一个产业真正建立起来, NRS 在制胶厂依然是高浓有机废水的角色, 在实现 NRS 的产业化应用之前还需更广泛深入的研究并建立应用示范^[16], 本研究的目的是为 NRS 的资源化、高值化利用开发一条可行的技术途径。

参考文献

- [1] 刘琦, 毛雨丰, 廖小平, 罗家豪, 马红武, 姜文侠. 麦角硫因生物合成研究的新进展[J]. 生物工程学报, 2022, 38(4): 1408-1420.

LIU Q, MAO Y F, LIAO X P, LUO J H, MA H W, JIANG

- W X. Recent progress in ergothioneine biosynthesis: a review[J]. Chinese Journal of Biotechnology, 2022, 38(4): 1408-1420. (in Chinese)
- [2] 张晓娜, 徐鹤然, 化璟琳, 王旭楠, 王敏, 赵华. 麦角硫因生物学功能及在化妆品功效原料中的应用[J]. 当代化工研究, 2021(16): 154-158.
- ZHANG X N, XU H R, HUA J L, WANG X N, WANG M, ZHAO H. The biological function and application of ergothioneine in cosmetic efficacy raw materials[J]. Modern Chemical Research, 2021(16): 154-158. (in Chinese)
- [3] CHEAH I K, HALLIWELL B. Ergothioneine, recent developments[J]. Redox Biology, 2021, 42: 101868.
- [4] BORODINA I, KENNY L C, MCCARTHY C M, PARAMASIVAN K, PRETORIUS E, ROBERTS T, VAN DER HOEK S A, KELL D B. The biology of ergothioneine, an antioxidant nutraceutical[J]. Nutrition Research Reviews, 2020, 33(2): 190-217.
- [5] MELVILLE D B. Ergothioneine[M]//HARRIS R S, MARRIAN G F, THIMANN K V. Vitamins & hormones. Cambridge, Massachusetts: Academic Press, 1959, 17: 155-204.
- [6] QIU Y, CHEN Z, SU E, WANG L, SUN L, LEI P, XU H, LI S. Recent strategies for the biosynthesis of ergothioneine[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2021, 69(46): 13682-13690.
- [7] VAN DER HOEK S A, RUSNÁK M, JACOBSEN I H, MARTÍNEZ, J L, KELL, D B, BORODINA I. Engineering ergothioneine production in *Yarrowia lipolytica*[J]. FEBS Letters, 2022, 596(10): 1356-1364.
- [8] TAN C H, AUDLEY B G. Ergothioneine and hercynine in *Hevea brasiliensis* latex[J]. Phytochemistry, 1968, 7(1): 109-118.
- [9] AUDLEY B G, TAN C H. The uptake of ergothioneine from the soil into the latex of *Hevea brasiliensis*[J]. Phytochemistry, 1968, 7(11): 1999-2000.
- [10] 荣凤云. 推进我国天然橡胶产业稳定发展问题研究[J]. 农业科研经济管理, 2023(1): 17-20.
- RONG F Y. Analysis on the development prospect of natural rubber industry[J]. Management for Economy in Agricultural Scientific Research, 2023(1): 17-20. (in Chinese)
- [11] 田家浩, 姜东琪, 李记明, 张卫强, 姜文广, 崔文娟, 许程, 赵玉平. 离子交换树脂对冰葡萄汁总酸和总酚的静态吸附动力学研究[J]. 中国酿造, 2018, 37(6): 119-124.
- TIAN J H, JIANG D Q, LI J M, ZHANG W Q, JIANG W G, CUI W J, XU C, ZHAO Y P. Static adsorption kinetics of total acid and total phenol in ice grape juice with ion exchange resin[J]. China Brewing, 2018, 37(6): 119-124. (in Chinese)
- [12] 冷凤, 张炜, 田威, 张雪霞. 离子交换树脂提取纯化杆菌肽的工艺优化[J]. 化学与生物工程, 2017, 34(8): 63-67.
- LENG F, ZHANG W, TIAN W, ZHANG X X. Optimization in extraction and purification of bacitracin by ionic exchange resin[J]. Chemistry & Bioengineering, 2017, 34(8): 63-67. (in Chinese)
- [13] 刘长江, 栾云峰, 王菲, 梁爽, 杨智超. 大孔吸附树脂分离纯化软枣猕猴桃总黄酮[J]. 食品科学, 2011, 32(12): 145-149.
- LIU C J, LUAN Y F, WANG F, LIANG S, YANG Z C. Macroporous resin adsorption for purification of total flavonoids from actinidia arguta fruits[J]. Food Science, 2011, 32(12): 145-149. (in Chinese)
- [14] 陈英, 刘成国. 离子交换树脂对马尾松松针中莽草酸的分离纯化[J]. 食品工业科技, 2013, 34(15): 119-123.
- CHEN Y, LIU C G. Separation and purification of shikimic acid from pine needles with ion exchange resin[J]. Science and Technology of Food Industry, 2013, 34(15): 119-123. (in Chinese)
- [15] 何映平. 天然橡胶加工学[M]. 海口: 海南出版社, 2007.
- HE Y P. Natural rubber processing[M]. Haikou: Hainan Press, 2007. (in Chinese)
- [16] JUNAIDI J. The ancillary products of rubber (*Hevea brasiliensis* Muell. Arg.): potential resources to enhance sustainability[J]. Agricultural Socio-Economics Journal, 2022, 22(3): 169-180.