

# 离子交换法提取 *L*-乳酸新工艺的研究\*

陈 碧 娥

(华侨大学化工与生化工程系, 泉州 362011)

**摘要** 采用离子交换树脂(732 阳离子交换树脂)从米根霉发酵液中直接提取 *L*-乳酸, 提取率达 70% 以上. 它与现有的乳酸提取工艺相比, 具有流程短、设备少、提取率高、无废渣产生和成品质量好等特点, 因而具有较好的工业应用价值.

**关键词** *L*-乳酸, 离子交换树脂, 提取

**分类号** TQ 921.3

乳酸的生产分为合成法和发酵法两大类. 食品及医药工业上使用的乳酸主要采用发酵法生产. 目前我国有 20 多家工厂用传统的发酵法生产乳酸. 它以德氏乳杆菌为菌种, 以水解糖为原料, 发酵产物为 *D* 型及 *DL* 型乳酸, 采用钙盐沉淀法提取分离<sup>[1]</sup>. 用根霉发酵, 是乳酸发酵的新工艺, 不仅可以得到 *L*-乳酸, 而且可以直接用淀粉作碳源, 发酵指数也高于传统的发酵法<sup>[2,3]</sup>. 根霉发酵液易于过滤和去除杂质, 因此可以简化提取过程. 本研究将米根霉发酵液滤去菌体后经活性炭脱色处理, 直接用 732 阳离子交换树脂除钙, 再经阴离子交换树脂弃杂, 连续从发酵液中提取乳酸, 经真空浓缩, 获得质量较好的产品. 不但节省了大量的设备和劳力, 而且不产生附产物石膏废渣污染环境, 提取率也由原来的 50% 提高到 70% 以上.

## 1 材料与方法

### 1.1 材料

(1) 发酵液: 以米根霉 R-188 为菌种, 玉米粉为碳源, 摇瓶振荡培养 72 h 所得发酵液. 发酵终点 pH 为 5.5~6.0; 乳酸钙含量  $0.406\sim0.455\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ; 残糖  $0.005\sim0.006\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$  以下.

(2) 离子交换树脂: 732 阳离子交换树脂, 华东化工学院化工厂生产; 711 阴离子交换树脂, 由福州制药厂提供.

(3) 脱色剂: 粉末状活性炭, K-15 颗粒活性炭, 颗粒状活性炭.

(4) 离子交换柱: 用硬质玻璃管加工制成. 内径  $\varnothing 15\text{ mm}$ , 高 290 mm. 树脂装量 30 mL.

(5) W-22-15 数字式自动旋光仪, 上海物理光学仪器厂生产.

(6) LD4-Z 离心机, 北京医用离心机厂生产.

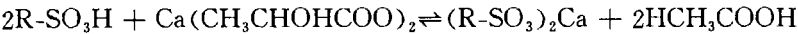
\* 本文 1994-11-03 收到; 福建省重点科技课题基金资助项目

1.2 方法

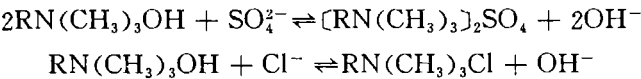
1.2.1 脱色试验 将发酵液按要求加入一定量的脱色剂,搅拌并恒温 70 ℃,30 min 后过滤.

1.2.2 离子交换试验 (1)树脂的处理:离子交换树脂经浸泡及酸碱处理后,732 离子交换树脂转成 H 型;711 阴离子交换树脂转成 OH 型.(2)动态柱吸附法:将试液加入树脂柱,控制一定的空间速度,收集流出液,分别用草酸铵和氯化钡溶液检测  $\text{Ca}^{2+}$  和  $\text{SO}_4^{2-}$  的泄漏,一出现沉淀,立即停止离交.(3)离子交换法转酸及除阴离子的原理如下.

(a)米根霉发酵液中的乳酸以  $(\text{CH}_3\text{CHOHCOO})_2\text{Ca} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  的形式存在,732 阳离子交换树脂具有解盐的能力<sup>[4]</sup>,可与乳酸钙进行反应,即



(b)711 阴离子交换树脂除  $\text{SO}_4^{2-}$  等阴离子的反应为



1.2.3 乳酸含量的测定 用标定的 NaOH 滴定,以酚酞作指示剂.

1.2.4 L-乳酸含量的测定 旋光法.

1.2.5 乳酸钙浓度测定 EDTA 法<sup>[5]</sup>.

2 结果与讨论

2.1 不同种类不同用量活性炭的脱色效果

发酵过滤液先经活性炭处理,以除去色素、胶体等杂质.分别用粉末状活性炭、颗粒状活性炭和 K-15 颗粒活性炭脱色,采用不同添加量  $C(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ ,测定乳酸钙脱色损失  $L(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$ 脱色结果如表 1.

表 1 不同种类、不同用量活性炭脱色效果

脱色剂	$C$	$L$	脱色效果
粉末活性炭	0.83	0.018	++
	1.30	0.021	+++
	1.70	0.028	+++
颗粒状活性炭	0.83	0.013	+
	1.30	0.019	++
	1.70	0.024	+++
K-15 颗粒活性炭	装柱(反复使用)	0.016	+++

发酵滤液在未脱色前为棕黄色,十号越多,表示脱色的效果越好.从表 1 可以看出,粉末活性炭比颗粒活性炭的脱色效果好,K-15 脱色效果最好.活性炭虽然用量不多,但对乳酸钙的吸附力较强,因此脱色损失较大.兼顾脱色效果及脱色损失,宜采用 K-1 K-15 能再生重复使用,降低生产成本.

2.2 流速对 732 树脂交换效果的影响

脱色后的发酵液用动态正交换法,分别以  $2 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $4 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $6 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $8 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的流速( $U_L$ )通过 732 阳离子交换柱进行脱钙,比较不同流速对乳酸得率的影响,结果如表 2(表中  $V$  表示体积,  $C_{\text{乳酸钙}}$  表示乳酸钙浓度,  $C_{\text{乳酸}}$  表示乳酸浓度,  $n$  表示提取率).

表 2 不同流速对 732 树脂脱钙效果的影响

$U_L/\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$	脱色发酵液		产物乳酸溶液				$n/(\%)$
	$V/\text{mL}$	$C_{\text{乳酸钙}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	低流分		高流分		
			$V/\text{mL}$	$C_{\text{乳酸}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$V/\text{mL}$	$C_{\text{乳酸}}/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	
2	240	0.169	107	0.86	185	0.30	81.3
4	230	0.178	89	0.92	175	0.34	84.2
6	265	0.165	100	1.18	192	0.33	88.0
8	250	0.175	61	1.02	210	0.32	85.6

根据 732 阳离子交换树脂的交换容量,乳酸钙的上柱浓度在低浓度下比较有利,因此选择乳酸钙的浓度在  $0.16\sim 0.17\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  之间.从表 2 可以看出,在本研究所采用的离交柱规格下,以  $6\text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$  得率最高.

2.3 成品质量与提取率

将经 732 树脂转酸并除杂净化后的乳酸真空浓缩,得含量为  $0.75\text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的乳酸液,用旋光法测得 L-乳酸的质量分数为 0.804.按照药典<sup>[5]</sup>规定的检测方法进行分析测定,成品的纯度达到医药级的标准.

测定提取过程中各主要工序的得率,并计算总提取率,3 次试验结果见表 3.

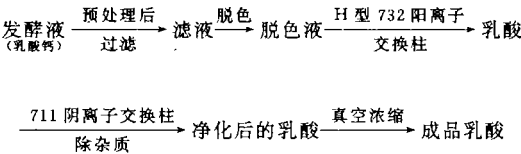
表 3 主要工序得率对总提取率 n 的影响(%)

批号	脱色(以 K-15 计)	732 阳离子交换	浓缩	$n$
1	94.4	88.6	93.3	70.4
2	96.1	87.2	95.1	71.7
3	94.5	88.2	94.6	71.5
平均	95.0	88.0	94.3	71.2

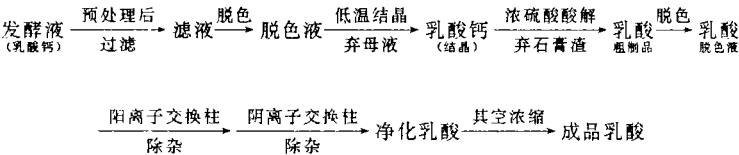
用离子交换法提取,由于工序少,所以尽管各工序均有损耗,但总提取率可达 70% 以上.同一发酵液用钙盐法提取,提取率仅为 50% 左右.国内目前生产 DL-乳酸用钙盐法提取得率为  $35\%\sim 40\%$ <sup>[6]</sup>.

2.4 新工艺与原工艺比较

离子交换法提取乳酸新工艺流程为



传统的钙盐沉淀法提取乳酸工艺流程



从上两工艺流程可以看出,采用离交法转酸的新工艺具有以下优点.(1)不使用浓硫酸,不产生石膏废渣.(2)省去乳酸钙结晶步骤,因而可以大大降低劳动强度.(3)原工艺用硫酸酸解,

色素很深,需要两次脱色,而新工艺只需一次脱色。(4)离交法转酸的乳酸浓度较原工艺稀,浓缩负荷加大,但是原工艺需要两次浓缩,从总的蒸发量计算仍较原工艺少。

### 3 结论

米根霉 *L*-乳酸发酵可采用离子交换法直接从发酵液提取 *L*-乳酸,其流程简单,产品纯度高,提取率可达 70% 以上。

### 参 考 文 献

- 1 金其荣,张继民,徐 勤. 有机酸发酵工艺学. 北京:轻工业出版社,1989. 384~402
- 2 陈碧娥,李 旭,李文绮. *L*-乳酸产生菌的诱变选育. 华侨大学学报(自然科学版),1993,14(3):377~381
- 3 陈碧娥,刘祖同. 根霉 *L*-乳酸发酵的研究. 清华大学学报,1993,(6):91~95
- 4 钱庭室. 离子交换剂应用技术. 天津:天津科学技术出版社,1984. 107~108
- 5 卫生部药典委员会编. 中华人民共和国药典. 北京:化学工业出版社,1985. 239~240
- 6 汪恩浩,罗 薇,张炎林. 提取精制发酵乳酸的新工艺. 天津微生物,1990,(3):23~24

## Ion Exchange Resin Process as a New Technology for Extracting *L*-Lactic Acid

Chen Bie

(Dept. of Chem. & Biochem. Eng., Huaqiao Univ., 362011, Quanzhou)

**Abstract** Ion exchange resin process is adopted for directly extracting *L*-lactic acid from rhizopus fermentation liquor, with an extraction rate over 70%. As compared with the existing technology for extracting lactic acid, this new process with simple equipment is characterized by a short productive process, a good quality of product, a higher extraction rate, and none of dross release. It is of practical value in industry.

**Keywords** *L*-lactic acid, ion exchange resin, extraction