D-核糖发酵液电渗析脱盐及工艺优化

吴义明[1]，胡建华[1]，万俊芬[*2]

（1. 上海海嘉诺生物科技有限公司，上海 201210；2. 华东理工大学 生物工程学院，上海 200237）

摘要：*D*-核糖发酵液中残存着大量的无机离子，如不去除会影响后续 *D*-核糖的纯化。目前工业上常采用离子交换树脂脱盐，随着料液含盐量的增加，其脱盐成本也成比例增加，并产生大量的废水，既不经济也不环保。为明确电渗析脱盐是否可行、具体脱盐成本及最佳的脱盐工艺，以 *D*-核糖发酵液的滤液为原料，采用均相阳离子交换膜 CMX 和阴离子交换膜 AMX 组成的小试设备 LANRAN-40-2040，进行了电渗析法脱盐研究。结果表明，将脱盐率控制在 54%，产品收率达到 97.68%，但当进一步提高脱盐率时，会有一定量的 *D*-核糖渗透到电渗析浓缩室中，且随着运行时间的增加，浓缩室的 *D*-核糖质量浓度增加较快。采用电渗析联合离子交换树脂脱盐工艺比全树脂脱盐工艺产品收率提高了 1.9%，节约一半的离子交换树脂及酸碱用量，并减少一半的废水排放，因此为 *D*-核糖的工业生产提供较好的参考。

关键词：*D*-核糖；电渗析；脱盐

中图分类号：TQ 464.1　**文章编号**：1673-1689(2022)05-0106-06　**DOI**：10.3969/j.issn. 1673-1689.2022.05.013

Desalination and Process Optimization of *D*-Ribose Fermentation Broth by Electrodialysis

WU Yiming[1]，*HU Jianhua*[1]，*WAN Junfen*[*2]

（1. Shanghai Hegno Biotechnology Co.，Ltd，Shanghai 201210，China；2. School of Bioengineering，East China University of Science and Technology，Shanghai 200237，China）

Abstract：There are a large number of inorganic ions in *D*-ribose fermentation broth，which will affect the subsequent purification of *D*-ribose if not removed. At present，ion exchange resins are often adopted for desalination in industry. The cost of desalination increases proportionally with the increase of feed liquid salt content，and generates a large amount of wastewater，which is neither economical nor environmentally friendly. In order to determine the feasibility of electrodialysis desalination，the specific cost of desalination and the best desalination process，the desalting experiment of electrodialysis was carried out with the filtrate of *D*-ribose fermentation broth as the raw material and Lanran-40-2040 composed of homogeneous cation exchange membrane CMX and anion exchange membrane AMX as the laboratory-scale equipment. The results showed that when the desalination rate was controlled at 54%，the product yield reached 97.68%. However，when the desalination rate was further increased，a certain amount of *D*-ribose would permeate into the electrodialysis concentration chamber，and the *D*-ribose content in the concentration chamber

收稿日期：2021-03-02

* **通信作者**：万俊芬(1972—)，女，博士，副教授，硕士研究生导师，研究方向为生物分离技术开发和应用。E-mail：wanjunfen@ecust.edu.cn

increased rapidly with the increase of operation time. Compared with the whole resin desalination process, the product yield of electrodialysis combined with ion exchange resin desalination process was increased by 1.9%, which saved half of the ion exchange resin, acid and alkali, and reduced half of the wastewater discharge. Therefore, this study could provide a good reference for the industrial production of *D*-ribose.

Keywords: *D*-ribose, electrodialysis, desalination

D-核糖是一具有重要生理意义的戊糖,在细胞中是 ATP、DNA、RNA、辅酶、维生素等的重要构架成分, 可以用作合成维生素 B2 以及抗病毒和抗癌药物的前体[1]。*D*-核糖可以通过提高体内 ATP 水平而具有抗疲劳、耐缺氧作用,在医药及食品保健方面广泛应用。*D*-核糖的生产方法有多种,目前以微生物发酵法最为广泛[2]。*D*-核糖发酵液中存在大量无机离子及色素,在纯化前必须去除,以保证较好的分离效率和产品质量。

电渗析是在直流电场作用下,利用离子交换膜的选择透过性,以电位差为动力把电解质从溶液中分离出来,从而实现溶液的浓缩、淡化[3]。苦咸水脱盐是电渗析应用的主要领域,近年来,电渗析结合双极膜或离子交换树脂在食品和药品工业、废水处理和高质量工业用水生产以及化学加工工业中都有大量的新应用[4]。如制药废水中氯化铵盐浓缩提纯[5]、氨基酸的脱盐和分离[6]、氨基酸母液中盐的回收[7]、废水的回收处理[8]、发酵液脱盐[9]及各种生物产品的提取精制等。电渗析技术用于溶液的脱盐,由于运行过程中不发生相变,无须加入药剂(仅反清洗时用少量化学药剂),在一定浓度范围内,与蒸发浓缩和离子交换树脂脱盐相比具有明显的能耗或成本优势[10],而且无环境污染[11]。用电渗析技术浓缩质量分数 0.2%~2%的反渗透浓水到质量分数 20%的盐水, 相对蒸发浓缩可以节约能耗 70%~90%[12]。一般认为,盐质量浓度在 500 mg/L 以下一般用离子交换树脂脱盐较好,大于 500 mg/L,则用电渗析脱盐更有成本优势[3]。

作者以 *D*-核糖发酵液的微滤膜过滤加超滤膜过滤的滤液为原料, 研究了电渗析脱盐效果和表现,并进行脱盐工艺优化,进而采取电渗析和离子交换树脂联合脱盐的工艺,既保证了脱盐效果又大幅降低了脱盐成本。

1 材料与方法

1.1 设备与材料

1.1.1 电渗析小试设备 电渗析小试设备(型号 LANRAN-40-2040):杭州蓝然环境技术有限公司,有效膜面积 2.0 ㎡,额定流量 200 L/h,设备外形尺寸 0.7 m×0.7 m×1.0 m,该设备有淡水室、浓水室、极水室、电流表、电压表、淡水泵、浓水泵、极水泵等,结构示意见图 1。电渗析膜为均相阳离子交换膜 CMX 和阴离子交换膜 AMX。

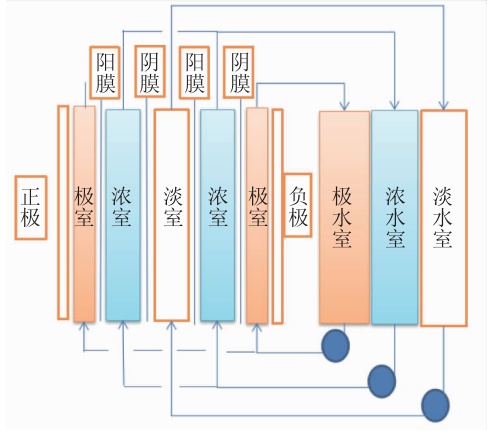


图 1 电渗析实验设备结构示意图

Fig. 1 Diagram of electrodialysis experimental equipment

1.1.2 其他设备与材料 Waters2414/515 高效液相色谱仪:沃特世科技(上海)有限公司产品;KQ-500DE 型数控超声波清洗器:昆山市超声仪器有限公司产品;BT125D 电子天平:北京赛多利斯科学仪器有限公司产品;DK-S22 电热恒温水浴锅:上海精宏实验设备有限公司产品;722S 分光光度计、DDS-110 电导率仪:上海精密科学仪器有限公司产品;5430R 冷冻离心机:德国 Eppendof 公司产品;55 mm×400 mm 玻璃离子交换柱、55 mm×1000 mm 玻璃离子交换柱:上海禾气玻璃仪器有限公司产品。

D-核糖发酵液经过微滤和超滤后所得滤液(本

研究称 *D*-核糖滤液):上海海嘉诺生物科技有限公司产品。732 阳离子交换树脂、D315 阴离子交换树脂:江苏苏青水处理工程集团有限公司产品。

1.2 实验方法

1.2.1 *D*-核糖质量浓度检测 色谱柱:Waters Sugar Pak I 色谱柱(6.5 mm×300 mm);流量:1.5 mL/min;色谱柱温度:60 ℃;检测器温度:35 ℃;进样量:20 μL;运行时间:15 min;流动相:蒸馏水。*D*-核糖质量浓度计算公式见式 1。

$$D\text{-核糖质量浓度}=\frac{m_{对照}\times P_{对照品质量浓度}\times S_{样品峰面积}}{S_{对照品峰面积}\times V_{样品}}\times 1\,000 \quad (1)$$

式中:P 为工作对照品的质量浓度,g/dL;V 为移取的样品体积,mL;实际操作 V 值一般为 1。

1.2.2 透光度检测 将样品用中速过滤纸过滤后,滤液倒入 1 cm 比色皿中,在 722S 型分光光度计中于波长 650 nm 处测定透光率,利用纯化水作为空白试剂。

1.2.3 电渗析脱盐 待脱盐的 *D*-核糖滤液(透光度平均 95%以上,pH 5.5~7.0,电导率平均约 4 000 μS/cm)放在淡水室内,纯水置于浓水室,体积约为淡室的 50%,极水室放入适量电导率 8 500 μS/cm 的硫酸钠溶液,3 个室同时进行循环,浓室循环压力大于淡室循环压力约 0.01 MPa。

实验过程中维持电压在 20 V,电流在 0.3~1.5 A 间变化,研究电渗析运行淡室各参数变化规律。

详细记录电渗析过程的运行电压、淡室电流和电导率,浓水 *D*-核糖质量浓度及浓水电导率等数据以及原料和脱盐液体积,并取样检测 *D*-核糖质量浓度、透光度和电导率等数据,计算淡室收率、浓室损失及电渗析脱盐率等数据,其中脱盐率见式(2)。

$$R=(K_0-K_1)\times 100/K_0 \quad (2)$$

式中:R 为脱盐率,%;K_0 为初始电导率,μS/cm;K_1 为脱盐后的电导率,μS/cm。

先初步研究电渗析脱盐各参数表现,接着重复 3 批实验验证电渗析脱盐浓室损失规律,确定电渗析脱盐的最佳工艺,再做 5 批工艺优化后的电渗析脱盐实验,验证优化工艺的脱盐率和产品质量变化情况,并为电渗析联合离子交换树脂脱盐实验提供原料。

1.2.4 电渗析联合离子交换树脂脱盐 离子交换树脂处理:离子交换树脂预处理后,732 阳离子交换树脂用 55 mm×400 mm 玻璃柱装填,D315 阴离子交换树脂用 55 mm×1 000 mm 玻璃柱装填,装填量根据具体树脂上样量确定,并保证 2 个玻璃柱的树脂处理量相对平衡。

以优化工艺后的电渗析脱盐液为原料,考察 732 阳离子交换树脂和 D315 阴离子交换树脂的上样量,检测最终脱盐液的透光度、纯度等指标,并与全离子交换树脂脱盐工艺进行比较。

2 结果与分析

2.1 *D*-核糖滤液电渗析脱盐淡室参数变化

如图 2 所示,在电渗析脱盐过程中,料液电流(淡室)在电渗析运行开始时较小,这与料液还没有全部充满淡室有关,随着设备的运行,电流快速升高到顶点后逐渐降低;淡室电导率在前期和中期几乎呈直线均匀下降,到后期下降趋势变缓,可见其脱盐效率较高的时段是在电渗析脱盐的前期;淡室 pH 在前期较平稳,约 50 min 后便逐步下降,整个脱盐过程 pH 从 6.13 下降到 4.35,而 pH 稳定阶段相应电导率变化的绝对值也较大,是电渗析脱盐的主要时段。

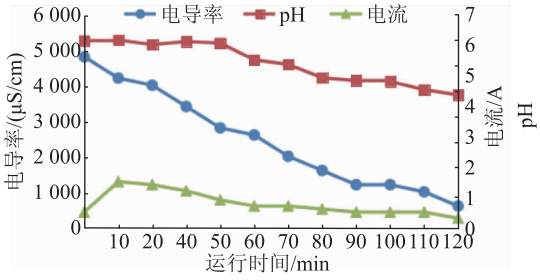


图 2 *D*-核糖滤液电渗析脱盐淡室参数变化

Fig. 2 Changes of parameters in desalination diluted chamber during desalination of *D*-ribose filtrates by electrodialysis

2.2 *D*-核糖滤液电渗析脱盐浓室参数变化

为了研究 *D*-核糖滤液电渗析脱盐运行过程中浓室参数的变化规律,浓室电导率和浓室 *D*-核糖质量浓度见图 3。

浓室电导率在电渗析运行前期逐步升高,但升高到 6 000 μS/cm 后,浓室电导率升高速度明显变慢,并趋于平稳。对比图 2~3,浓室电导率曲线出现拐点时,淡室电导率为 2 800 μS/cm,同时淡室 pH 曲线也在此时出现拐点,淡室 pH 值的变化可能与

电场作用下的溶液极化有关,杨炼[13]等也提出类似现象。极化现象造成溶液中钙、镁离子与 OH^- 形成沉淀,电渗析分离效率下降。另外,随着溶液 pH 的改变,D-核糖分子可能带电,因而在电渗析膜堆中更易扩散,从而增加 D-核糖从淡室向浓缩室的扩散速度。

浓室 D-核糖质量浓度随着脱盐的运行逐步升高,脱盐中后期升高速度明显加快。表明随着电渗析脱盐的进行,D-核糖在浓水中的渗透损失也随之增加,且中后期有加快渗透到浓室的趋势。为此,我们需要重点研究 D-核糖发酵液电渗析脱盐过程的浓室损失规律,并进行电渗析脱盐的工艺优化实验。

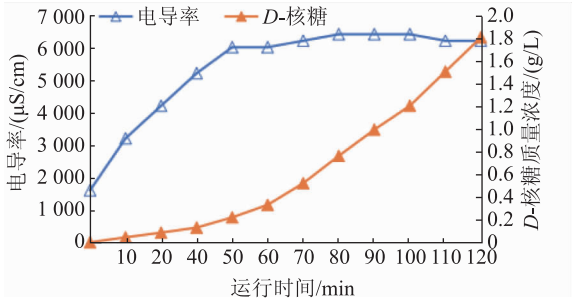


图 3 浓室电导率和 D-核糖质量浓度

Fig. 3 Conductivity and D-ribose content in concentrated chamber

2.3 D-核糖发酵液电渗析脱盐浓室损失规律

由图 4 可以看出,D-核糖滤液电渗析脱盐 3 批实验数据均表现前期浓室 D-核糖损失小,到中后期浓室 D-核糖损失增加较快,相应 3 批脱盐率数据均表现前期(前 50 min)脱盐率较快增长后期增长速率下降的趋势。也就是说,电渗析脱盐过程中前期脱盐较快,但浓室损失不多,后期脱盐较慢,但浓室损失增加较快。电渗析脱盐前期(50 min 内)脱盐效率高,D-核糖虽然会渗透到浓室,但前期短时间内渗透量有限,所以收率损失较小。随着电渗析的运行,溶液极化现象引起脱盐效率下降,此时 D-核糖的迁移加快,渗透到浓室的速度也加快,因而损失增加。因此,为了保证电渗析脱盐过程的产品收率,运行时间实际按 30 min 控制,开展 D-核糖滤液的脱盐实验。

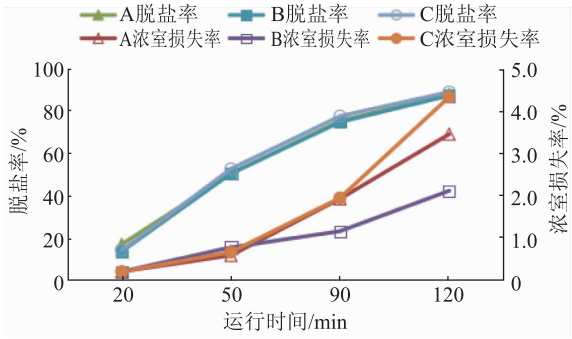


图 4 3 批电渗析浓室损失与脱盐率曲线

Fig. 4 Loss and desalination rate of electrodialysis concentrated chamber of three batches

2.4 D-核糖发酵液电渗析脱盐工艺优化

电渗析脱盐运行时间在 30 min 以内,得到的脱盐率平均为 54%,脱盐过程的 D-核糖平均收率为 97.68%,见表 1。运行 30 min 时 D-核糖回收率和脱盐率都保持在较高水平,脱盐前后 D-核糖纯度稍有提高但电渗析脱盐后透光度有所下降,不过根据实际生产要求,仍在可接受范围。电渗析脱盐过程料液透光度略微下降,初步分析是电渗析设备内部结构布局不够合理造成无法彻底清洗干净,从而在随后的运行中对料液造成一定污染,或者是电渗析过程引起料液性质的略微改变(产品 D-核糖本身并未受到影响)。尽管后续分离步骤可以进一步提高料液透光度,但在实际工业生产应用中仍需重视电渗析除盐和设备清洗工艺的优化。

表 1 电渗析脱盐工艺优化实验结果

Table 1 Test results of optimization of electrodialysis desalination

批号	原料电导率/(μS/cm)	出料电导率/(μS/cm)	淡室收率/%	浓室损失/%	运行时间/min	脱盐率/%	原料纯度/%	原料透光度/%	出料纯度/%	出料透光度/%
1	3 300	1 600	97.4	1.5	17	51.5	89.7	95.3	90.0	86.8
2	3 700	1 800	96.7	1.5	20	51.4	91.1	97.8	91.6	93.0
3	2 900	1 300	97.2	2.7	20	55.2	89.8	96.9	91.1	92.8
4	3 900	2 000	98.9	0.9	20	48.7	90.0	97.9	91.4	94.4
5	4 000	1 400	98.2	1.6	30	65	89.7	97.9	91.1	93.8

2.5 电渗析与离子交换树脂联合脱盐研究

D-核糖滤液经电渗析脱除一半盐分后,为了提高 *D*-核糖收率,采用离子交换树脂去掉残余的色素并同时脱除剩余的盐分。

以表 1 各批电渗析脱盐后的料液分别通过 732 和 D315 离子交换树脂,考察树脂上样量和脱盐效果,并与全树脂脱盐工艺进行比较,见表 2。

由表 2 可以看出,经电渗析脱盐 54%后,再上离子交换树脂柱脱盐,树脂上样量相应增加一倍,即树脂用量减少了一半。电渗析初步脱盐收率为 97.68%,后续离子交换树脂脱盐收率为 94.1%,所以电渗析和离子交换树脂联合脱盐收率 91.9%。目前工业上 *D*-核糖发酵液脱盐一般全用离子交换树脂进行(全树脂工艺),如 732 强酸阳离子交换树脂和 D315 弱碱阴离子交换树脂脱盐,收率约 90%,电渗析联合离子交换树脂脱盐工艺比全树脂脱盐工艺的收率提高 1.9%。另外,电渗析联合离子交换树脂脱盐后的脱盐液基本无色素,其透光度都在 99%以上,略高于全树脂工艺的脱盐液。

全树脂脱盐工艺成本按 *D*-核糖折纯达到 4.29 元/kg,见表 3。采用电渗析联合离子交换树脂脱盐,由于树脂用量减半,因此脱盐工艺成本也要相应减半,尽管电渗析膜运行也会有一定的成本消耗,具体情况仍需长期的工业生产进行验证,但可以预见其废水排放量和酸碱的消耗必将大幅减少。

与传统的离子交换树脂脱盐工艺相比,电渗析脱盐部分替代离子交换树脂脱盐,具有经济环保的特点。电渗析联合离子交换树脂脱盐工艺,在保证脱盐及脱色效果的同时,也保证了产品质量和收率,表明该工艺是可行的。

表 2 全树脂脱盐与电渗析联合树脂脱盐的比较

Table 2 Comparison of desalting by the whole resin desalination process and by the electrodialysis combined with resin

批号	进料纯度/%	进料透光度/%	每升树脂 732 上样量/L	每升树脂 D315 上样量/L	出料电导率/(μS/cm)	出料透光度/%	出料纯度/%
1	90.0	86.8	9.6	3.7	70	99.1	90.5
2	91.6	93.0	9.8	3.7	65	99.5	92.1
3	91.1	92.8	10.2	3.9	56	99.8	91.7
4	91.4	94.4	9.7	3.8	67	99.5	92
5	91.1	93.8	10.1	3.9	55	99.8	91.7
平均(电渗析联合树脂脱盐)	91.0	92.2	9.9	3.8	63	99.5	91.6
全树脂脱盐	90.0	97.0	4.8	1.87	65	99.0	91.5

表 3 全树脂工艺脱盐成本

Table 3 Cost of desalting by the whole resin desalination process

项目	每千克产品的单耗/kg	价格/(元/kg)	成本/(元/kg)
自来水	47.29	0.003 7	0.175 0
纯化水	67.79	0.007 0	0.474 5
30%盐酸	1.97	0.450 0	0.886 8
30%液碱	2.36	0.900 0	2.128 2
树脂损耗	0.01	23.000 0	0.203 4
废水处理	119.42	0.003 5	0.418 0
合计			4.285 9

3 结 语

D-核糖发酵液经膜过滤后,仍含有大量的盐分,此时膜滤液电导率一般在 4 000 μS/cm 左右,不考虑温度和盐的种类变化,其盐质量浓度估算应在 2 500 mg/L,如不进行脱盐处理必将影响后续的纯化和精制。*D*-核糖发酵液的脱盐仅用离子交换树脂的话,运行成本是较高的,实际生产中仅用离子交换树脂脱盐,因再生树脂消耗的再生剂原料成本几乎达总原料成本的 25%,这还不包括树脂再生的用水和污水处理成本。

D-核糖发酵液采用电渗析与离子交换树脂联合脱盐,即电渗析脱盐 54%后,再进行离子交换树脂脱盐,树脂用量可减少一半,减少了脱盐成本,脱盐的同时也脱色,而且整体收率比离子交换树脂单独脱盐提高 1.9%。*D*-核糖滤液经电渗析脱盐后料液透光度有少许(不到 5%)下降,但经进一步离子交换树脂脱盐后的脱盐液透光度都能达到 99%以上。

因此,在实际工业化生产中,本研究可以为发酵法生产 *D*-核糖的脱盐工艺优化提供参考。

参考文献：

[1] MING F C，HSIAO C N. A versatile and stereospecific synthesis of a dihydroxyethylene dipeptide isostere of renin inhibitors from *D*-ribose[J]. **Tetrahedron Letters**，1992，33(25)：3567-3570.
[2] 刘银霞，刘杉，曹晓伟，等. *D*- 核糖的生产及应用[J]. 低碳世界，2017，7(4)：274-275.
[3] 李广，梁艳玲，韦宏. 电渗析技术的发展及应用[J]. 化工技术与开发，2008，37(7)：28-30.
[4] STRATHMANN H. Electrodialysis，a mature technology with a multitude of new applications[J]. **Desalination**，2010，264(3)：268-288.
[5] 施小林，杨鹏. 制药废水中氯化铵盐浓缩提纯的系统[P]. 中国专利：CN211226367U，2020-08-11.
[6] 王艳君. 基于电渗析技术的复合氨基酸脱盐与分离[J]. 安徽工业大学学报(自然科学版)，2019，36(2)：132-135.
[7] 魏允，王倩，丛威. 扩散渗析 - 电渗析回收赖氨酸离子交换废液中的盐[J]. 过程工程学报，2019，19(5)：130-136.
[8] ILHAN F，KABUK H A，KURT U，et al. Recovery of mixed acid and base from wastewater with bipolar membrane electrodialysis-a case study[J]. **Desalination & Water Treatment**，2016，57(11)：5165-5173.
[9] 吴俊. 苏氨酸发酵液脱盐过程研究[D]. 合肥：合肥工业大学，2019.
[10] 章晨林，张新妙，郭智，等. 电渗析法处理含盐废水的进展[J]. 现代化工，2016，36(7)：13-16.
[11] 薛丽萍. 电渗析—离子交换联合除盐工艺在内燃机车冷却水上的应用[J]. 铁道机车车辆，2001，21(4)：33-35.
[12] KORNGOLD E，ARONOV L，DALTROPHE N. Electrodialysis of brine solutions discharged from an RO plant[J]. **Desalination**，2009，242(1-3)：215-227.
[13] 杨炼，江波，冯骉，等. 电渗析在粗菊糖纯化过程中的应用[J]. 食品科学，2006，27(7)：119-123.

科　技　信　息

澳新批准将极低热量膳食食品纳入特殊医学用途食品

据澳新食品标准局(FSANZ)消息，2022 年 3 月 21 日，澳新食品标准局发布 194–22 号通知，其中批准 A1230 号申请，允许将极低热量膳食食品(Very Low Energy Diets)纳入特殊医学用途食品。

[信息来源]TSC 技术性贸易措施资讯网.澳新批准将极低热量膳食食品纳入特殊医学用途食品[EB/OL]. (2022–3–22).http://www.tbt.org.cn/