

氨基酸分离提纯的研究进展

刘宇红

(内蒙古工业大学)

摘 要: 本文对氨基酸分离提纯常用的沉淀法、离子交换法、萃取法、吸附法等方法的原理及研究进展状况作了较全面的总结。

关键词: 氨基酸; 分离; 纯化

氨基酸是一种重要的生物化工产品, 它广泛应用于食品、饲料添加剂以及医药等领域。在氨基酸的工业生产中, 其分离及提纯是的一个重要环节, 在总投资费用中占有很大比例。本文对目前我国工业上常用的氨基酸分离提取方法的研究进展状况作了较全面的总结。

1 沉淀法

沉淀法是最古老的分离、纯化方法, 目前仍广泛应用于工业上和实验室中。它是利用某种沉淀剂使所需要提取的物质在溶液中的溶解度降低而形成沉淀的过程。该方法具有简单、方便、经济和浓缩倍数高的优点。氨基酸工业中常用的沉淀法有等电点沉淀法, 特殊试剂沉淀法和有机溶剂沉淀法。

1.1 利用氨基酸的溶解度分离或等电点沉淀法

在生产中常利用各种氨基酸在水和乙醇等溶剂中溶解度的差异, 将氨基酸彼此分离。如胱氨酸和酪氨酸在水中极难溶解, 而其它氨基酸则比较易溶; 酪氨酸在热水中溶解度大, 而胱氨酸则无大差别。根据此性质, 即可把它们分离出来, 并且互相分开。另外, 可以利用氨基酸的两性解离有等电点的性质。由于氨基酸在等电点时溶解度最小, 最容易析出沉淀, 所以利用溶解度法分离氨基酸时, 也常结合等电点沉淀法。

目前国内的味精厂提取谷氨酸多采用低温一次等电点法。它是根据谷氨酸的溶解度随温度降低而减小的性质制定的。采用此工艺具有操作简便、设备少、废水量少、节约酸碱用量、成本较低、一次提取率可达 78% 的优点。但低温等电点法终点温度为 0~5, 而在较低温度下形成晶体如果操作不当往往较小。

1.2 特殊试剂沉淀法

其某些氨基酸可以与一些有机或无机化合物结合, 形成结晶性衍生物沉淀, 利用这种性质向混合氨基酸溶液中加入特定的沉淀剂, 使目标氨基酸与沉淀剂沉淀下来, 达到与其它氨基酸分离的目的。较为成熟的工艺有: 缬氨酸与苯甲醛在碱性和低温条件下, 可缩合成溶解度很小的苯亚甲基精氨酸, 分离这种沉淀, 用盐酸水解除去苯甲醛, 即可得精氨酸盐酸

盐; 亮氨酸与邻-二甲苯-4-磷酸反应, 生成亮氨酸的磷酸盐, 后者与氨水反应得到亮氨酸; 组氨酸与氯化汞作用生成组氨酸汞盐的沉淀, 再经处理就可得到组氨酸。

特殊试剂沉淀法虽然操作简单、选择性强, 但是由于沉淀剂回收困难, 废液排放污染严重, 残留沉淀剂的毒性等原因已逐渐被它方法取代。

2 离子交换法

离子交换法是利用不溶性高分子化合物(即离子交换树脂)对不同氨基酸吸附能力的差异对氨基酸混合物进行分组或实现单一成分的分离。离子交换树脂是一种具有离子交换能力的高分子化合物。它不溶于水、酸和碱, 也不溶于普通的有机溶剂, 化学性质稳定。离子交换树脂作为固定相, 本身具有正离子或负离子基团, 和这些离子相结合的不同离子是可电离的交换基团(或称功能基团)。在离子交换过程中, 溶液中的离子自溶液中扩散到交换树脂的表面, 然后穿过表面, 又扩散到交换树脂颗粒内, 这些离子与交换树脂中的离子互相交换, 交换出来的离子扩散到交换树脂表面外, 最后再扩散到溶液中去。这样, 当溶液和树脂分离后, 其组成都发生了变化, 从而达到分离纯化的目的。

在生产中, 在适当的 pH 条件下, 如在 pH = 5~6 的蛋白质水解液中, 碱性氨基酸解离成阳离子, 酸性氨基酸就解离成阴离子, 而中性氨基酸基本上呈电中性。选择适当的交换树脂, 就能实现单一的或者分组的选择性吸附。然后用不同 pH 的洗脱液, 可把各种氨基酸分别洗脱下来。国内的许多研究单位及胱氨酸生产单位进行了大量的关于离子交换法从蛋白质水解液中提取氨基酸工艺的研究。廖戎对采用 201×7 型阴离子交换树脂直接从发酵液中提取谷氨酸的可行性进行了试验研究, 谷氨酸收率为 97.5%。日本味之素公司研究的氨基酸提纯技术采用逆流连续多级交换, 可以大大减少树脂用量和洗涤树脂用水量。

离子交换法提取氨基酸处理量大, 工艺较成熟。但由于该法是利用各种氨基酸之间等电点的差异, 所以只有当欲被分离的混合氨基酸之间的等电点相

差较大时才能较好的分开,对于等电点相近的混合氨基酸只能部分得以分开或根本就难以分离。另外,氨基酸离子在树脂中的扩散速度较慢,因此一方面要求料液的流速较低,另一方面对于氨基酸浓度较高的料液在上离子交换柱前还要进行稀释,这就必然导致所需的设备太大。

近几年,符若文等对新研制的强酸型离子交换纤维 PP- g- St- SO_3H 和两性离子交换纤维 PP- g- 4VP- SO_3H 分离混合氨基酸的性能进行研究,结果表明在相同条件下,所制备的阳离子交换纤维 PP- g- St- SO_3H 和两性离子交换纤维 PP- g- 4VP- SO_3H 分离混合氨基酸的性能比 732 树脂好。在合适条件下,PP- g- St- SO_3H 纤维分离组氨酸和谷氨酸的分辨率达 1.87; PP- g- 4VP- SO_3H 两性纤维分离丙氨酸和谷氨酸的分辨率达 2.69。两性离子交换纤维还具有洗脱容易,洗脱液用量少的优点。

3 萃取法

3.1 反应萃取

反应萃取就是选择适当的反应萃取剂,其解离出来的离子与氨基酸解离出来的离子发生反应,生成可以溶于有机相的萃取配合物,从而使氨基酸从水相进入有机相。由于萃取剂与不同的氨基酸反应形成性质不同的萃合物,扩大了那些性质相近的氨基酸的性质差别,从而达到彼此分离和提纯的目的。

迄今为止,人们采用了两种不同形式的反应萃取剂,一类是在低 pH 值下萃取氨基酸阳离子,以酸性磷氧类萃取剂最为典型,如二(2-乙基-己基)磷酸(D2EHPA, P204)、十二烷基磷酸、十二烷基苯磺酸等。且当这些萃取剂中添加诸如煤油、四氯化碳、苯、正辛烷、异戊醇时可增加分相速度。另一种是在高 pH 值下萃取氨基酸阴离子、季铵盐,如甲基三辛基氯化铵是典型的阴离子萃取剂。

3.2 反向微胶团萃取

反向微胶团是溶在有机溶剂中的表面活性剂自发形成的纳米级的一种聚体,表面活性剂的极性尾在外与非极性的有机溶剂接触,而极性头则排列在内形成极性核,极性核溶于水后就形成了“水池”。当含有氨基酸的水溶液与含反相微胶团的有机溶剂相混合时,氨基酸以带电离子状态进入反相微胶团的“水池”内或微胶团球粒的界面分子膜层内而被分离。

反相微胶团对氨基酸具有相当强的萃取能力。氨基酸是以离子状态被萃取的,不同带电状态的氨基酸离子的被萃取能力不同。pH 变化对氨基酸萃取分配比的影响是通过改变氨基酸在水溶液中的电离状态而影响氨基酸的总分配比的。水溶液中的离子强度变化则是影响氨基酸离子与表面活性剂之间的静电作用强弱来影响氨基酸的被萃取能力的。

反相微胶团对氨基酸的萃取由于反萃用的是离子强度更大的盐溶液,所以反萃液尚需进一步将氨基酸与无机盐分离,才能得到纯的氨基酸。到目前为止大多数研究的只是适用于低盐浓度的氨基酸料液

如发酵液,对于同时含有多种氨基酸且盐浓度高的料液如胱氨酸母液则不能适用。翁连进等人用一种萃取能力更强的反胶团在盐浓度高达 4.5mol/L 的胱氨酸母液中取得令人满意的萃取率,并开发了从胱氨酸母液中提取精氨酸工艺。

3.3 液膜萃取

液膜萃取也称液膜分离,是将第三种液体展成膜状以便隔开两个液相,利用液膜的选择透过性,使料液中的某些组分透过液膜进入接受液,然后将三者各自分开,从而实现料液组分的分离。液膜分离过程是由三个液相所形成的两个相界面上的传质分离过程,实质上是萃取与反萃取的结合。

1973 年 Behr 等提出了液膜法提取氨基酸, Thien、Reisinger 等相继发表了有关乳化液膜法提取氨基酸的研究报告。徐占林等采用三辛基甲基氯化铵等(TOMAC)为载体,聚单丁二酰亚胺(ECA 4360J)为表面活性剂,用内外相离子浓度梯度为推动力,研究了 L-天冬氨酸在液膜体系里的传输,实现了 L-天冬氨酸的提取和浓缩;建立了 D2EHPA-ECA 4360J(聚单丁二酰亚胺)-煤油乳状液膜体系分离提取 L-谷氨酸,以 H_2SO_4 溶液作为内相试剂,在外相料液为酸性(pH=3.0)条件下, L-谷氨酸以阳离子形式被萃取,萃取率达到 80%。Yagodin 等用含 D2EHPA 为载体的乳状液膜从发酵液中回收 L-赖氨酸,分析了 L-赖氨酸以阳离子形式在乳状液膜中的迁移行为,并考察了乳状液膜的稳定性和 L-赖氨酸的回收率与表面活性剂和载体含量等的关系。朱澄云等建立了以阴离子萃取剂 D2EHPA 为流动载体,Span80 为表面活性剂,膜溶剂采用液体石蜡和煤油(各占 50% 体积分数)的乳状液膜体系,以 0.5mol/L HCl 溶液作为内相试剂,提取赖氨酸,提取率可达 72.6%。

乳状液膜萃取法提取氨基酸是一种具有工业应用前景的分离氨基酸的新方法,它具有膜分离技术的优点,在常温下操作,能耗少,又不象固体膜需要高压操作,存在膜污染老化而需经常清洗、维修和更换的麻烦。但是,目前大多数研究仍处于实验室阶段,未见工业报道。乳状液膜萃取法要实现工业化,还必须研究解决以下几个问题:

萃取过程的乳化问题;

低毒萃取剂的选择和萃取剂残留物对产品质量影响的问题;

萃取平衡和传质速率问题。

4 吸附法

吸附法是利用恰当的吸附剂,在一定的 pH 条件下,使混合液中氨基酸被吸附剂吸附,然后再用适当的洗脱剂将吸附的氨基酸从吸附剂上解吸下来,达到浓缩和提纯的目的。常用的吸附剂有高岭土、氧化铝、酸性白土等无机吸附剂。

吸附法一般具有以下优点:

a、不用或少用有机溶剂;

大气臭氧层的形成及破坏机理的研究

王俊萍

(河北省秦皇岛市山海关一中, 河北省 秦皇岛 066200)

摘 要: 在地球上空 15~ 50 公里的大气平流层中聚集成臭氧层, 它有效地过滤掉阳光中对人体和生物有害的部分紫外线, 形成环绕地球的天然屏障。臭氧层的形成是由于平流层中 O_2 光解的结果, 人类活动排入大气中的一些物质进入平流层与那里的臭氧发生化学反应, 导致臭氧耗损, 使臭氧浓度减少的现象被称作臭氧层破坏或臭氧层损耗。本文对大气臭氧层的形成及破坏机理进行了初步的探讨和研究。

关键词: 臭氧层; 大气平流层; 臭氧破坏机理

人类赖以生存的地球周围环绕着一层厚厚的大气, 它是由水汽、氮、氧、二氧化碳、甲烷、臭氧等多种物质所组成。大气中氧分子被太阳辐射光化分解后, 所产生的氧原子与周围氧分子结合, 形成臭氧层。臭氧含量从 10 公里高度起逐渐增加, 至 20~ 50 公里达到最大值(即我们常说的平流层), 再往上其含量逐

渐减少, 到 50 公里高度其含量就很微少了。臭氧在整个大气中只占极小的一部分, 如果将大气中所有的臭氧集中到地表, 它只是 2~ 3 毫米厚的薄薄一层。你别小看这薄薄的一层气体, 却承担着保护人类生存安全的重任。

1 平流层中臭氧的动态平衡

b、操作简便、安全, 设备简单;

c、吸附过程 pH 变化小。

但是吸附法的选择性差, 收率低, 特别是一些无机吸附剂性能不稳定, 不能连续操作, 劳动强度大, 尤其活性炭影响环境卫生。所以吸附法曾有一段时间很少采用, 几乎被其它方法所代替。但随着大孔网状聚合物吸附剂的合成和不断发展, 吸附法又重新被人们重视。

5 氨基酸的纯化

为了提纯分离的氨基酸, 常采用结晶的方法来提高纯度。在实际操作中, 要根据氨基酸的溶解度和等电点性质选择条件, 为了使结晶顺利, 常使被分离的氨基酸溶液的 pH 保持在等电点附近。

【参考文献】

- [1] 周骏山 实用氨基酸手册[M] 无锡市氨基酸研究所, 1989
- [2] Reisinger H, Marr R. Comparison of the Separation of lactic acid and L-leucine by liquid emulsion membranes J Membr Sci, 1993, 80: 85- 91
- [3] 廖戎 阴离子交换树脂提取谷氨酸 化学研究与应用[J] 2003, 15(4): 564- 566

- [4] 翁连进, 王士斌, 蔡晓等 混合氨基酸的分离技术 化工进展[J] 2000, (2): 51- 52
- [5] 翁连进, 邹建辉, 王士斌等 717 离子交换树脂对 L- 组氨酸的吸附及应用 沈阳药科大学学报[J] 2005, 22(3): 223- 225
- [6] 季浩宇 离子交换法从生产胱氨酸废液中分离提取三种碱性氨基酸 氨基酸杂志[J], 1994 (2): 19- 22
- [7] 符若文, 梁敏玲, 汤丽鸳 离子交换纤维分离混合氨基酸的性能研究 高分子材料科学与工程[J], 2005, 21(1): 251- 255
- [8] Hong S. A, Yang J. W /Process Development of Amino Acid Concentration by a Liquid Emulsion Membrane Technique [J] Membr Sci 1994, 86: 181- 192
- [9] 朱澄云, 莫凤奎, 王晶等 乳状液膜法提取赖氨酸[J] 膜科学与技术, 2002, 22(2): 57- 60
- [10] 徐占林, 严忠, 张河哲 乳状液膜法萃取氨基酸的研究 环境化学, 1997, 16(4) 369- 373
- [11] 王喜波, 迟玉杰 活性炭色谱法分离芳香族氨基酸制备高 F 值蛋清低聚肽混合物的研究 食品工业科技, 2005, 26(6): 55- 57

The progress of study on extraction and separation of amino acids

Liu Yuhong

Inner Mongolia University of Technology

Abstract This paper briefly introduces the recent research and application status of separation techniques of amino acids

Key Words: amino acids; separation; purification

收稿日期: 2006- 04- 06



© 1994-2007 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>