

## 双水相法回收可利霉素生产废水中的螺旋霉素

周梦飞, 陈 葵\*, 朱家文, 武 斌, 吴艳阳, 纪利俊

(华东理工大学 化工学院, 上海 200237)

**摘要:** 采用浊点滴定法测定了乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相体系的双节线相图, 并使用经验方程对数据进行拟合, 建立了乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相体系萃取螺旋霉素的方法, 系统考察了 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数、乙醇质量分数、螺旋霉素初始浓度、萃取温度和体系 pH 对分配系数和萃取率的影响。结果表明: 双水相萃取螺旋霉素是自发进行、吸热熵增的过程。当 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数为总体系的 20%、乙醇质量分数为总体系的 16%、萃取温度为 25 °C、体系 pH=9.5 时, 分配系数达到 47.52, 萃取率达到 97.97%。

**关键词:** 螺旋霉素; 双水相萃取; 乙醇; 磷酸氢二钾; 热力学; 水处理技术

中图分类号: TQ028 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214(2018)12-2127-06

## Recovery of Spiramycin from Kelimycin Production Wastewater by Aqueous Two-phase Extraction

ZHOU Meng-fei, CHEN Kui\*, ZHU Jia-wen, WU Bin, WU Yan-yang, JI Li-jun

(School of Chemical Engineering, East China University of Science and Technology, Shanghai 200237, China)

**Abstract:** Binodal curve of ethanol-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> aqueous two-phase system (ATPS) was measured by the turbidimetric titration method. Empirical equations were used to correlate the bimodal curves. A method for separation of spiramycin by ethanol-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> aqueous two-phase system extraction was established. Parameters affecting the partition coefficient and extraction efficiency such as mass fraction of K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, mass fraction of ethanol, initial concentration of spiramycin, extraction temperature and pH of the system were investigated. The results demonstrated that the extraction of spiramycin was a spontaneous, endothermic and entropy increasing process. When the K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> mass fraction was 20% of the total system, the ethanol mass fraction was 16% of the total system, the extraction temperature was 25 °C, and the pH of the system was 9.5, the partition coefficient and extraction efficiency of spiramycin reached 47.52 and 97.97%, respectively.

**Key words:** spiramycin; aqueous two-phase extraction; ethanol; dipotassium hydrogenphosphate; thermodynamics; water treatment technology

可利霉素是基因工程菌发酵得到的一种新型抗生素药品<sup>[1]</sup>。由于发酵菌的非专一性, 发酵液中含异戊酰螺旋霉素类产品的质量分数约 30%, 螺旋霉素 (Spiramycin, 简称 SPM) 约 5%~10%。可利霉素合格品要求螺旋霉素质量分数低于 1%, 水洗工艺的生产废水中螺旋霉素质量浓度约为 0.8~1.2 g/L。若直接排放该废水, 会导致抗生素污染, 同时会造成螺旋霉素浪费。因此, 从废液中回收螺旋霉素具有重要意义和价值。

双水相萃取 (Aqueous Two-Phase Extraction, 简称 ATPE) 技术具有低毒甚至安全无毒、操作条件温和、过程设备简单、相界面张力小、易于工艺放大、能耗低和生产能力强等优点<sup>[2]</sup>, 已广泛应用于抗生素<sup>[3-5]</sup>、蛋白质<sup>[6]</sup>、金属离子<sup>[7]</sup>、天然产物<sup>[8]</sup>和对映体<sup>[9]</sup>等的分离提取。目前, 关于双水相萃取分离螺旋霉素类物质的研究中, 潘杰<sup>[10]</sup>等使用 PEG-Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 体系直接从发酵液中萃取丙酰螺旋霉素, 经反萃和结晶, 收率为 92%, 比传统方法高 32%。

本课题组李亚娟<sup>[1]</sup>等研究了 PEG-Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系对螺旋霉素的萃取, 最佳实验条件下, 分配系数和萃取率分别达到 42.46 和 97.8%。

本文用乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相体系脱除生产废水中的螺旋霉素, 与 PEG-盐体系相比, 该体系具有成相物质价格低廉且易于回收、不需要反萃取等优点, 可实现清洁生产和回收螺旋霉素的目的。测定了乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相体系的双节线数据, 并使用经验方程进行了数据拟合。探讨了 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数、乙醇质量分数、螺旋霉素初始浓度、萃取温度和体系 pH 对相比、萃取分配系数和萃取率的影响, 并计算了萃取热力学数据, 为从生产废水中双水相萃取分离螺旋霉素技术提供了参考。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

螺旋霉素, 色谱纯, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司; 螺旋霉素成品, 质量分数 87.0%, 山东鲁抗医药股份有限公司; 无水乙醇、磷酸氢二钾、浓硫酸, 分析纯, 上海泰坦科技股份有限公司; 实验用水为去离子水。

752N 型紫外可见分光光度计, 上海精密科学仪器有限公司; FB224 型自动内校电子分析天平, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; CH1015 型超级恒温槽, 上海舜宇恒平科学仪器有限公司; 雷磁 PHSJ-4F 型实验室 pH 计, 上海仪电科学仪器有限公司; 85-2 型恒温磁力搅拌器, 上海司乐仪器有限公司。

### 1.2 乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双节线的测定

采用浊点滴定法<sup>[12]</sup>测定乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相体系的双节线相图。精确称量一定质量( $m_s$ )的 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 于夹套烧杯中, 加入一定质量( $m_{wi}$ )的去离子水溶解, 使用恒温槽控制体系温度为 25 °C。向体系中逐滴加入无水乙醇, 采用磁力搅拌使其混合充分, 直至溶液恰好由澄清变为浑浊, 记录加入无水乙醇的质量( $m_{ei}$ ); 然后再向体系中加入一定质量( $m_{wi}$ )去离子水, 体系由浑浊变为澄清, 再逐滴加入无水乙醇使体系恰好浑浊, 记录加入无水乙醇的质量( $m_{ei}$ )。按照如上步骤反复操作, 计算各次浑浊时 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 的质量分数( $w_{si}$ )和无水乙醇的质量分数( $w_{ei}$ ), 计算公式如下, 其中,  $i=1, 2, 3, \dots, n$ :

$$w_{si} / \% = \frac{m_s}{m_s + \sum m_{wi} + \sum m_{ei}} \times 100 \quad (1)$$

$$w_{ei} / \% = \frac{\sum m_{ei}}{m_s + \sum m_{wi} + \sum m_{ei}} \times 100 \quad (2)$$

分别以  $w_{si}$  和  $w_{ei}$  为横、纵坐标作图, 即可得到乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相的双节线图。

### 1.3 螺旋霉素的分析方法

使用硫酸显色法<sup>[13]</sup>检测螺旋霉素的含量。精密称量 50 mg 色谱纯螺旋霉素置于 50 mL 容量瓶中, 加去离子水定容, 得到质量浓度为 1 g/L 的标准溶液。分别移取 50、100、150、200、300、350、400  $\mu$ L 上述标准溶液于 10 mL 容量瓶中, 用 7 mol/L 硫酸定容, 摇匀后转移至具塞比色管中, 于 82 °C 水浴下反应 5 min, 取出冷却至室温, 以去离子水作为空白对照, 于 483 nm 波长处测定吸光度。以螺旋霉素质量浓度为横坐标, 吸光度为纵坐标, 绘制得到螺旋霉素的标准曲线。

测定的螺旋霉素标准曲线方程为:  $A=0.0179\rho+0.0070$  ( $A$  为吸光度;  $\rho$  为螺旋霉素质量浓度, mg/L), 相关系数  $R^2=0.9992$ 。结果表明, 螺旋霉素在 5~40 mg/L 浓度范围内线性关系良好。

### 1.4 双水相萃取

用成品螺旋霉素预先配制所需浓度的螺旋霉素水溶液, 控制双水相体系中加入水的质量相同, 根据乙醇和 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 的质量分数确定两者所需的质量, 搅拌使 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 溶解。将得到的双水相转移至夹套分液漏斗中, 在恒温状态下, 充分震荡摇匀, 静置使双水相分层。待上下两相澄清后进行分相, 分别测量上、下相的体积并取样测定螺旋霉素的含量, 按下式计算相比( $R$ )、分配系数( $K$ )及回收率( $Y$ ):

$$R = \frac{V_t}{V_b} \quad (3)$$

$$K = \frac{\rho_t}{\rho_b} \quad (4)$$

$$Y / \% = \frac{V_t \cdot \rho_t}{V_o \cdot \rho_o} \times 100 \quad (5)$$

式中:  $V_t$ 、 $V_b$  分别是双水相上、下相体积, mL;  $\rho_t$ 、 $\rho_b$  分别是上、下相中螺旋霉素的质量浓度, g/L;  $V_o$  是加入的螺旋霉素水溶液的体积, mL;  $\rho_o$  是加入的螺旋霉素水溶液的质量浓度, g/L。

## 2 结果与讨论

### 2.1 乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 体系双节线图

采用浊点滴定法测定乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 体系在 25 °C 时的双节线数据, 由数据绘制的双节线相图见图 1。

由图 1 可知, 在 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数为 0.66%~42.84% 的范围内, 乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 体系均可形成稳定的双水相。随 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数增大, 乙醇质量分数较小时即可分相。K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数较小时, 盐析作用比较弱, 需要高质量分数的乙醇才能分相; K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数增大, 盐析作用变强, 形成双水相所需乙醇质量分数相应减小。

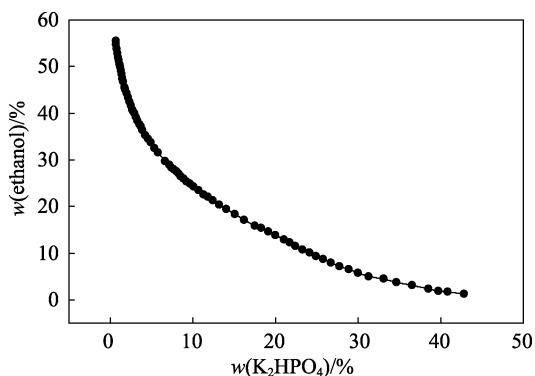


图 1 乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相体系的双节线相图  
Fig. 1 Bimodal curve of ethanol-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> ATPS

常用于拟合聚合物-盐、离子液体-盐和小分子醇-盐体系双节点数据的 3 个经验方程<sup>[14-17]</sup>如下:

$$w_1 = a \exp(bw_2^{0.5} + cw_2^3) \quad (6)$$

$$w_1 = a + bw_2^{0.5} + cw_2 \quad (7)$$

$$w_1 = \exp(a + bw_2^{0.5} + cw_2 + dw_2^2) \quad (8)$$

式中:  $w_1$  指无水乙醇的质量分数, %;  $w_2$  指 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 的质量分数, %; 字母  $a$ 、 $b$ 、 $c$ 、 $d$  为待求参数。

使用相关系数 ( $R^2$ ) 和标准偏差 (SD) 评价各经验方程的拟合结果。标准偏差的计算公式如下:

$$SD = \left[ \sum_{i=1}^n (w_i^{cal} - w_i^{exp})^2 / n \right]^{0.5} \quad (9)$$

式中:  $w_i^{exp}$  是由实验测得的乙醇的质量分数, %;  $w_i^{cal}$  是由方程 (6)、(7) 和 (8) 计算得到的乙醇的质量分数, %;  $n$  是双节线实验点个数。

分别使用方程 (6)、(7) 和 (8) 拟合实验测得的双节点数据, 得到方程参数、相关系数以及标准偏差, 拟合结果列于表 1。

表 1 方程 (6)、(7) 和 (8) 对乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 体系的双节点数据拟合参数

Table 1 Values of parameters of equations (6), (7) and (8) for bimodal data fitting of ethanol-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> system

| 方程  | $a$      | $b$      | $c$       | $d$       | $R^2$  | SD     |
|-----|----------|----------|-----------|-----------|--------|--------|
| (6) | 0.71590  | -3.36684 | -22.50057 | —         | 0.9996 | 0.0034 |
| (7) | 0.65875  | -1.63679 | 1.00077   | —         | 0.9976 | 0.0079 |
| (8) | -0.21594 | -5.04298 | 5.77380   | -17.38426 | 0.9999 | 0.0016 |

注: —表示无该项数值。

由表 1 中数据可知, 3 个经验方程均能较好地拟合乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 体系的双节线。其中, 经验方程 (8) 的  $R^2=0.9999$ ,  $SD=0.0016$ , 拟合的准确性优于经验方程 (6) 和 (7)。因此, 式 (8) 拟合乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 体系双节线数据的效果最好。

### 2.2 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数对萃取的影响

实验考察了 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数为 16%~26% 时

对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响, 结果见图 2。

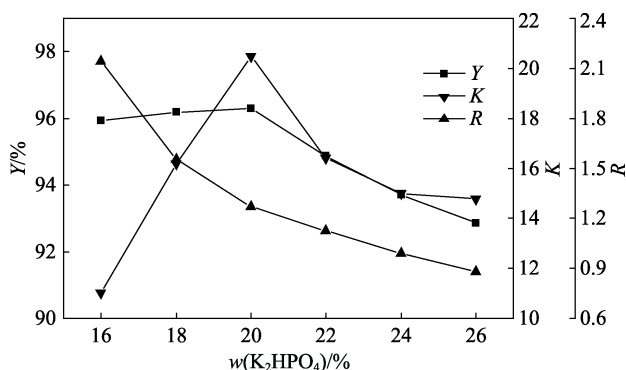


图 2 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响  
Fig. 2 Effects of K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> mass fraction on  $R$ ,  $K$  and  $Y$

由图 2 可知, 随 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数的增加, 相比降低, 并趋于稳定。K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数增大, 其争夺水分子的能力增大, 溶于上相的水分子进入下相, 使下相体积增大, 相比减小。

随体系中 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数的增加,  $K$  和  $Y$  先逐渐增大。当 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 达到 20% 时,  $K$  达到 20.48,  $Y$  达到 96.30%。原因是 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数增加使水分子由上相转移至下相, 上相乙醇的质量浓度增大, 因此 SPM 更易溶解在上相,  $K$  和  $Y$  增大。继续增大 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 的质量分数,  $K$  和  $Y$  开始逐渐减小。SPM 在酸性和碱性水溶液中不稳定,  $pH < 4.0$  或  $pH > 10.0$  时容易降解<sup>[18]</sup>。K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 的水溶液呈碱性, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 的质量分数继续增大, 体系的碱性增强, SPM 发生降解, 从而使  $K$  和  $Y$  降低。因此, 确定 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 最适合的质量分数为 20%。

### 2.3 乙醇质量分数对萃取的影响

实验考察了乙醇质量分数为 16%~26% 时对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响, 结果如图 3 所示。

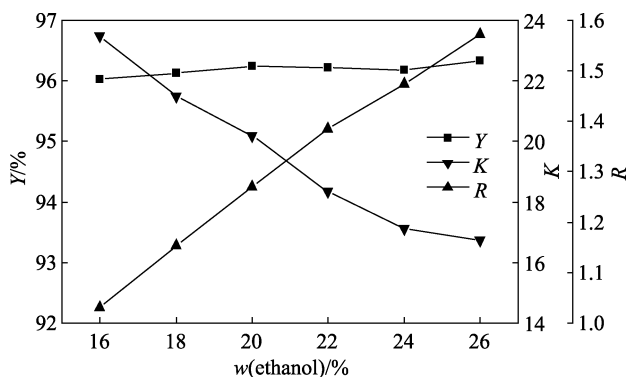


图 3 乙醇质量分数对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响  
Fig. 3 Effects of ethanol mass fraction on  $R$ ,  $K$  and  $Y$

由图 3 可知, 体系中乙醇的质量分数增加,  $R$  呈线性增大。随着乙醇质量分数的增大, 乙醇争夺

水分子的能力增强,溶于上相的水分子增多,上相体积增大,相比增大。

乙醇质量分数增加,  $K$  逐渐降低,  $Y$  逐渐增大。原因是乙醇质量分数增加使水分子由下相转移至上相,下相水的含量降低,使下相  $K_2HPO_4$  的质量浓度增大,体系的碱性增强,SPM 发生降解,使  $K$  降低。乙醇质量分数增大使上相体积增大,从而使  $Y$  增大。乙醇质量分数为 16% 时,  $K$  为 23.50,  $Y$  达到 96.03%。增大乙醇质量分数虽然会使  $Y$  增大,但增大幅度较小,同时  $K$  降低,上相体积增大,使后续 SPM 结晶及乙醇回收操作难度增大。因此,确定乙醇最适合的质量分数为 16%。

### 2.4 螺旋霉素初始浓度对萃取的影响

根据实际工艺生产废水中螺旋霉素的质量浓度,考察了螺旋霉素初始质量浓度为 0.4~1.4 g/L 时对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响,结果如图 4 所示。

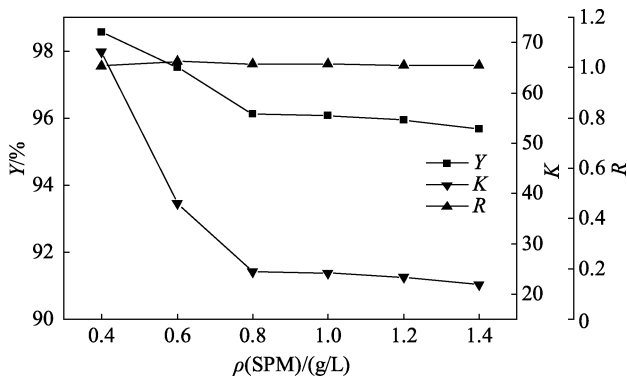


图 4 螺旋霉素初始浓度对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响

Fig. 4 Effects of initial concentration of SPM on  $R$ ,  $K$  and  $Y$

由图 4 可知,SPM 的质量浓度对相比没有明显影响,说明 SPM 对乙醇- $K_2HPO_4$  双水相不会造成干扰,对其分相没有影响。

随着 SPM 初始质量浓度的增加,  $K$  和  $Y$  先逐渐降低,然后达到稳定。低质量浓度时,SPM 更易溶于乙醇相,因此  $K$  和  $Y$  都较大。当 SPM 质量浓度在 0.8~1.4 g/L 时,  $K$  没有明显变化,符合分配定律,即萃取达到平衡后分配系数为一定值,与萃取物质的质量浓度没有关系。在该质量浓度范围内 SPM 对相比没有影响,故  $Y$  也没有明显变化。在较宽质量浓度范围内  $K$  和  $Y$  均保持较高水平,当 SPM 质量浓度为 1.4 g/L 时,  $K$  仍可达 21.87,  $Y$  达 95.67%。

### 2.5 萃取温度对萃取的影响

温度会影响双水相的形成及螺旋霉素在两相中的溶解度,因此实验考察了萃取温度为 5~55 °C 时对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,温度升高,相比逐渐减小。分析原因,乙醇在水中的溶解度随温度升高而增大,上

相中乙醇部分转移到下相,使上相体积减小,相比减小。

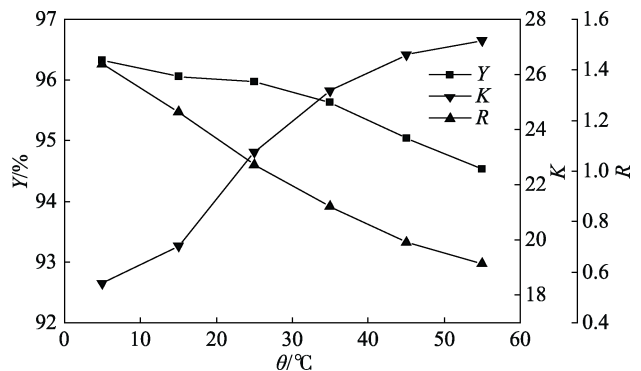


图 5 萃取温度对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响

Fig. 5 Effects of temperature on  $R$ ,  $K$  and  $Y$

随萃取温度的增加,  $K$  逐渐增大,  $Y$  逐渐减小。温度升高,SPM 在乙醇中的溶解度增大,水中溶解度减小。萃取温度升高,SPM 更易溶于乙醇相,因此  $K$  增大。萃取温度升高使溶于水中的乙醇增多,上相体积减小,从而使  $Y$  减小。为得到较高的分配系数和萃取率,确定最适合的萃取温度为 25 °C,此时  $K$  为 23.20,  $Y$  为 95.97%。

### 2.6 双水相体系 pH 对萃取的影响

乙醇质量分数为 16%,  $K_2HPO_4$  质量分数为 20% 时,未调节 pH 时体系 pH=10.0。用 5 mol/L 硫酸调节体系 pH,当 pH 降到 8.8 时会有少量  $K_2HPO_4$  晶体从体系中析出。因此,实验考察了双水相体系 pH 为 8.8~10.0 时对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响,结果见图 6。

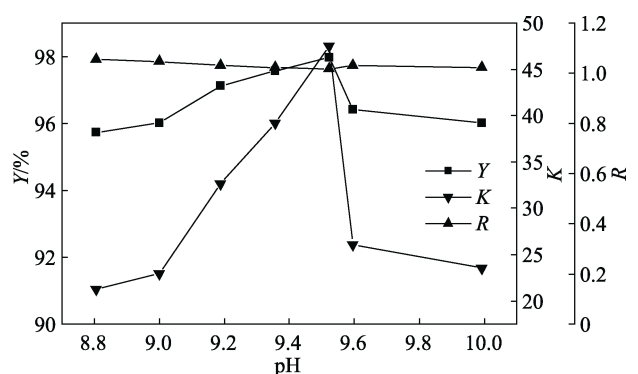


图 6 体系 pH 对  $R$ 、 $K$  和  $Y$  的影响

Fig. 6 Effects of pH on  $R$ ,  $K$  and  $Y$

由图 6 可知,改变体系 pH 对相比没有明显影响,说明在一定范围内调节体系 pH 对双水相不会造成干扰。随体系 pH 的增大,  $K$  和  $Y$  逐渐增大。当 pH=9.5 时,  $K$  达到 47.52,  $Y$  达到 97.97%。之后随 pH 的增大,  $K$  和  $Y$  均急剧降低。

螺旋霉素为弱碱性抗生素,结构中含有两个二

甲胺基, 在水中存在二级电离, 共有 SPM、SPMH<sup>+</sup> 和 SPMH<sub>2</sub><sup>2+</sup> 3 种存在状态。按下式可计算得到螺旋霉素各化学状态的质量分数:

$$\text{SPMH}_2^{2+} \rightleftharpoons \text{SPMH}^+ + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{SPM} + 2\text{H}^+ \quad (10)$$

$$c(\text{SPMH}^+) = c(\text{SPM}) \cdot 10^{\text{p}K_2 - \text{pH}}$$

$$c(\text{SPMH}_2^{2+}) = c(\text{SPM}) \cdot 10^{\text{p}K_1 + \text{p}K_2 - 2\text{pH}} \quad (11)$$

其中, pK<sub>1</sub>=7.1, pK<sub>2</sub>=8.4。计算结果如图 7 所示。

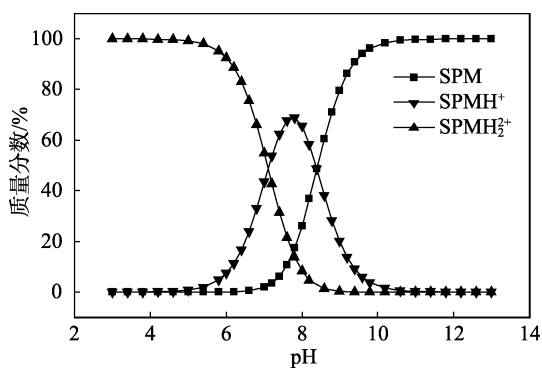


图 7 不同 pH 下螺旋霉素各状态质量分数

Fig. 7 Effects of pH on the percent of spiramycin under different conditions

SPM 易溶于醇等有机溶剂, SPMH<sup>+</sup>和 SPMH<sub>2</sub><sup>2+</sup> 易溶于水。由图 7 可知, 当 pH>8.0 后, SPM 含量随 pH 增大而急剧增大, pH=10.0 时, 螺旋霉素几乎全部以分子状态存在。因此, 图 6 中, 体系 pH 由 8.8 增大到 9.5 时, K 和 Y 逐渐增大。SPM 在碱性条件易降解, 故继续增大 pH 会使 K 和 Y 降低。因此, 确定体系最适合的 pH=9.2~9.5, 在此范围内, K 高于 32.66, Y 高于 97.11%。

2.7 萃取热力学研究

从水中萃取螺旋霉素为物理过程, 伴随着热效应, 因此研究了萃取 SPM 过程的热力学性质。以 lnK 对 1/T 作图, 进行线性拟合, 结果见图 8。

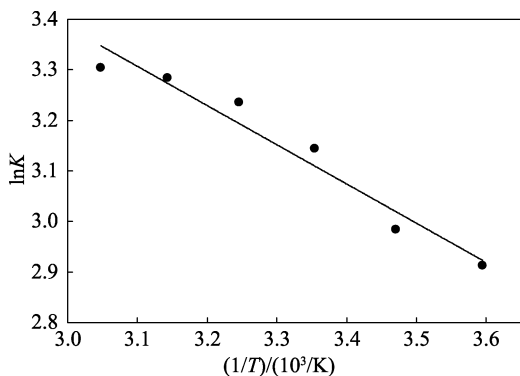


图 8 lnK 与 1/T 的关系

Fig. 8 Relationship between lnK and 1/T

拟合得到的线性方程为:

$$\ln K = -775.87 \times 1/T + 5.71 \quad (R^2 = 0.9765) \quad (12)$$

吉布斯自由能变 ( $\Delta G$ , kJ/mol) 通过 K 由公式 (13) 计算, 焓变 ( $\Delta H$ , kJ/mol) 和熵变 [ $\Delta S$ , J/(mol·K)] 根据范特霍夫方程由公式 (14) 计算。 $\Delta G$ 、 $\Delta H$  和  $\Delta S$  的值列于表 2, 其中, R 为理想气体常数, 8.314 J/(mol·K)。

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K \quad (13)$$

$$\ln K = -\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (14)$$

表 2 双水相萃取螺旋霉素的热力学数据

Table 2 Thermodynamics properties of spiramycin by aqueous two-phase extraction

| T/K    | K     | $\Delta G$ /(kJ/mol) | $\Delta H$ /(kJ/mol) | $\Delta S$ /(J/mol·K) |
|--------|-------|----------------------|----------------------|-----------------------|
| 278.15 | 18.42 | -6.74                |                      |                       |
| 288.15 | 19.78 | -7.15                |                      |                       |
| 298.15 | 23.20 | -7.79                |                      |                       |
| 308.15 | 25.42 | -8.29                | 6.45                 | 47.49                 |
| 318.15 | 26.71 | -8.69                |                      |                       |
| 328.15 | 27.25 | -9.02                |                      |                       |

由表 2 中数据可知,  $\Delta G < 0$ , 说明乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相萃取 SPM 的过程是自发进行的, 螺旋霉素会优先分配在醇相。 $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ , 说明萃取为吸热熵增的过程, 升高温度有利于萃取进行。SPM 在较高温度时结构不稳定易降解, 因此, 萃取宜在常温或低温进行。

3 结论

(1) 25 °C 时, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数为 0.66%~42.84% 的范围内, 乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相体系均能形成稳定的双水相。经验方程  $w_1 = \exp(a + bw_2^{0.5} + cw_2 + dw_2^2)$  对乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双节线数据拟合效果最佳, R<sup>2</sup>=0.9999, SD=0.0016。

(2) 考察了乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相萃取螺旋霉素的分配规律。结果表明, 当双水相体系中 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 质量分数为 20%、乙醇质量分数为 16%、萃取温度为 25 °C、体系 pH=9.2~9.5 时, 分配系数达 32.66 以上, 萃取率达 97.11% 以上。其中, 当体系 pH=9.5 时, 萃取效果最佳, 分配系数达到 47.52, 萃取率达到 97.97%。萃取过程  $\Delta G < 0$ ,  $\Delta H > 0$ ,  $\Delta S > 0$ , 乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相萃取螺旋霉素是吸热熵增的自发过程, 螺旋霉素将优先分配于富醇相。

乙醇-K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 双水相体系萃取螺旋霉素的分配系数及萃取率高, 通过调节 pH 可使螺旋霉素从萃取体系结晶分离, 而且所用成相物质乙醇和 K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> 可以回收重复使用, 避免二次污染, 为处理含螺旋霉素的可利霉素生产废水提供了新的方法。

(下转第 2160 页)