

УДК 544.726+54.058

<https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-223-236>

EDN HJIVQS



НАУЧНАЯ СТАТЬЯ

Применение ионообменных смол для очистки ферментационного бульона *Rhizopus oryzae*, содержащего L-молочную кислоту

Е.В. Пикурова¹, А.Н. Бояндин¹, Д.Р. Серебряков¹, Н.Л. Ертилецкая¹,
О.В. Анищенко², А.А. Суханова¹

¹ Сибирский государственный университет науки и технологий им. М.Ф. Решетнева, Красноярск, 660013 Россия

² Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук, Федеральный исследовательский центр “Красноярский научный центр СО РАН”, Красноярск, 660036 Россия

✉ Автор для переписки, e-mail: vitaelen@gmail.com

Аннотация

Цели. Подбор условий очистки модельного ферментационного бульона для культивирования микромицета *Rhizopus oryzae*, содержащего молочную кислоту, от примесей неорганических солей с использованием ионообменных смол в динамических условиях.

Методы. Отбираемые на анализ растворы исследовали титриметрическим методом (осадительное титрование) для определения концентрации хлоридов и качественной реакцией с реактивом Несслера для определения наличия иона аммония. Концентрацию молочной кислоты определяли спектрофотометрически с применением хлорида железа(III). Содержание общего азота определяли методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе Formacs HT TOC/TN Analyzer (Нидерланды). Определение содержания микро- и макроэлементов в исследуемых пробах проводили с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой iCAP 6300 Duo (Великобритания).

Результаты. Определили, что очистку модельного бульона в данных условиях необходимо проводить последовательным фильтрованием через катионит КУ-2-8 в Н-форме, а затем через смесь слабоосновного А847 и сильноосновного АВ-17-8 анионитов в ОН-форме, взятых в соотношении один к одному. Установили, что проскок примесных ионов в раствор наступает после прохождения 30-кратного и 10-кратного объемов модельного бульона по отношению к объему катионообменной и анионообменных смол соответственно. Определили динамическую обменную емкость до проскока, которая для анионообменной колонки составила 0.35 ммоль-экв/см³, а для катионообменной колонки — 1.61 ммоль-экв/см³. В качестве режимов регенерации колонок определены следующие параметры: 3-кратный избыток 2 М H₂SO₄, 10-кратный избыток дистиллированной H₂O для катионообменной и 3-кратный избыток 2 М NaOH, 20-кратный избыток H₂O для анионообменной колонок.

Выводы. Проведенные исследования показали, что очистка модельного ферментационного бульона *Rhizopus oryzae* может быть успешно реализована с применением ионообменных смол. Установлено, что этот раствор, проходя последовательно через катионообменные и анионообменные колонки, очищается от примесей минеральных солей, при этом концентрация молочной кислоты не снижается.

Ключевые слова

молочная кислота, очистка, катионит, анионит, сорбция

Поступила: 19.11.2024
Доработана: 24.02.2025
Принята в печать: 10.06.2025

Для цитирования

Пикурова Е.В., Бояндин А.Н., Серебряков Д.Р., Ертилецкая Н.Л., Анищенко О.В., Суханова А.А. Применение ионообменных смол для очистки ферментационного бульона *Rhizopus oryzae*, содержащего L-молочную кислоту. *Тонкие химические технологии*. 2025;20(3):223–236. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-223-236>

RESEARCH ARTICLE

Use of ion-exchange resins for purification of L-lactic acid-containing *Rhizopus oryzae* fermentation broth

Elena V. Pikurova^{1,✉}, Anatoly N. Boyandin^{1,2}, Dmitry R. Serebryakov¹, Natalya L. Ertiletskaya¹, Olesya V. Anishchenko², Anna A. Sukhanova¹

¹ Reshetnev Siberian State University of Science and Technology, Krasnoyarsk, 660037 Russia

² Institute of Biophysics, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Federal Research Center “Krasnoyarsk Science Center SB RAS,” Krasnoyarsk, 660036 Russia

✉ Corresponding author; e-mail: vitaelen@gmail.com

Abstract

Objectives. The work set out to describe conditions for the purification of a model fermentation broth for cultivating the lactic acid-containing micromycete *Rhizopus oryzae* from impurities of inorganic salts using ion-exchange resins under dynamic conditions.

Methods. The solutions collected for analysis were examined using precipitation titration to determine the concentration of chlorides along with a qualitative reaction with Nessler’s reagent to ascertain the presence of ammonium ions. The concentration of lactic acid was evaluated spectrophotometrically using iron(III) chloride. The total nitrogen content was determined by high-temperature catalytic combustion on a Formacs HT TOC/TN Analyzer (Netherlands). The content of trace elements and macroelements in the samples was determined using an iCAP 6300 Duo inductively coupled plasma emission spectrometer (United Kingdom).

Results. Purification of the model broth under the described conditions was carried out by successive filtration through the cation exchanger KU-2-8 in the H-form and subsequently through a mixture of weakly basic A847 and strongly basic AV-17-8 anion exchangers in the OH-form taken in a one-to-one ratio. The breakthrough of impurity ions into the solution was shown to occur after passing 30-fold and 10-fold volumes of the model broth relative to the volume of the cation-exchange and anion-exchange resins, respectively. The dynamic exchange capacity prior to breakthrough was determined as follows: 0.35 mmol-eq/cm³ for the anion-exchange column and 1.61 mmol-eq/cm³ for the cation-exchange column. The following parameters were defined as column regeneration modes: 3-fold excess of 2 M H₂SO₄, 10-fold excess of distilled H₂O for cation exchange; for anion exchange, 3-fold excess of 2 M NaOH and 20-fold excess of H₂O.

Conclusions. The conducted studies showed that purification of the model fermentation broth of *Rhizopus oryzae* can be successfully implemented using ion-exchange resins. The model fermentation broth passing successively through cation-exchange and anion-exchange columns was shown to be purified from impurities of mineral salts while maintaining the concentration of lactic acid.

Keywords

lactic acid, purification, cation-exchange resin, anion-exchange resin, sorption, model solution

Submitted: 19.11.2024

Revised: 24.02.2025

Accepted: 10.06.2025

For citation

Pikurova E.V., Boyandin A.N., Serebryakov D.R., Ertiletskaya N.L., Anishchenko O.V., Sukhanova A.A. Use of ion-exchange resins for purification of L-lactic acid-containing *Rhizopus oryzae* fermentation broth. *Tonk. Khim. Tekhnol.* = *Fine Chem. Technol.* 2025;20(3): 223–236. <https://doi.org/10.32362/2410-6593-2025-20-3-223-236>

ВВЕДЕНИЕ

Молочная кислота (МК) является одним из важнейших химических веществ, используемых в различных отраслях промышленности и косметологии. Спрос на МК на мировом рынке в последние годы значительно увеличился: среднегодовой темп роста с 2019 по 2024 гг. составил 18.7% [1]. L(+)-МК по классификации США относится к GRAS-соединениям (Generally Recognized As Safe), безопасным для использования в пищевых целях [2–3].

Интерес к МК повысился за счет спроса на полилактид, мономером которого она является. Полилактид или полимолочная кислота применяется в качестве биоразрушаемого пластика, в пищевой промышленности, косметике и медицине [1–7].

Ферментация считается предпочтительным методом производства МК по сравнению с химическим синтезом из-за возможности получать конкретные изомеры МК. Однако извлечение и отделение МК из микробной ферментационной среды являются относительно сложными и дорогостоящими процессами. Поскольку только L-изомер МК является биологически активной формой, которая быстро и целиком утилизируется организмом человека или животного, основные усилия в биосинтезе МК направлены на использование штаммов, образующих L-изомер.

Способностью синтезировать МК обладают различные представители бактерий и грибов. Из микроскопических грибов особое внимание уделяется мукоровым грибам рода *Rhizopus*. Так, виды *R. oryzae* и *R. arrhizus* способны расти на дешевых и простых средах с гексозами и пентозами или глицерином в качестве источника углерода и наиболее устойчивы к низкому pH [8, 9].

Затраты на выделение МК из ферментационного бульона (ФБ) и очистку могут достигать 50% от общих затрат на процесс. До настоящего времени наиболее распространенным методом производства является нейтрализация образующейся в биотехнологическом процессе кислоты соединениями кальция и последующее осаждение кальция в виде сульфата, при котором образуется большое количество гипса, а получаемая МК имеет низкую чистоту. Различные подходы к выделению и очистке МК, направленные на преодоление этих недостатков, включают, в частности, экстракцию растворителем, мембранное разделение, ионообменную хроматографию и реактивную дистилляцию [8, 10]. Данные технологии разделения имеют как преимущества, так и недостатки, эффективно разделить и очистить МК с помощью одного метода сложно. Процесс интеграции нескольких технологий часто может дать лучшие результаты.

В реальных условиях очистка ФБ может протекать в несколько стадий, в частности, при использовании мембранных технологий [9, 10]. Мембранная фильтрация является важным этапом выделения МК и часто используется в сочетании с другими методами для получения МК высокой чистоты. На первом этапе происходит удаление взвешенных частиц (прежде всего, биомассы) с помощью ультрафильтрации. Вторым этапом может служить нанофильтрация, позволяющая отделить МК от углеводов (молекулы которых обладают более высокой молекулярной массой, а также связаны с дополнительной гидратной оболочкой) и значительной части солей, содержащихся в ФБ. Поскольку мембранная фильтрация не удаляет все примесные ионы, требуется дальнейшая очистка раствора МК с применением ионообменной технологии.

Ионообменная технология в последние десятилетия приобрела роль важнейшего технологического процесса в различных отраслях промышленности, чему в немалой степени способствует многообразие наименований и свойств существующих синтетических ионообменных материалов. Так, в настоящее время в России, как и подавляющем большинстве других стран, метод умягчения и очистки воды на ионообменных фильтрах является основным и используется в 75% случаев [11, 12]. Ионообменные процессы занимают важное место в технологиях практически всех редких, рассеянных и радиоактивных элементов, особенно в атомной промышленности. С помощью ионообменных смол решаются задачи разделения многокомпонентных смесей кислот и их солей, извлечения и удаления различных металлов в металлургической и химической промышленности, также применяются для очистки целевых компонентов в пищевой, фармацевтической, медицинской промышленности [1, 3, 11–18]. Эффективность процесса разделения и сорбции при ионном обмене зависит от типа ионита, его заряда и размеров, структурных характеристик, размеров ионов в гидратированном и дегидратированном состоянии, температуры среды.

Существует два основных подхода по восстановлению и очистке МК методом адсорбции с использованием ионообменных смол. Так, в работах различных групп исследователей показана возможность адсорбции МК из ФБ ионообменной смолой [19–21]. Эта стратегия подразумевает нейтрализацию (контроль pH) ФБ в результате обмена лактат-иона на противоион анионита. Последующее элюирование связанного со смолой лактата с использованием, например, 1 M раствора соляной кислоты, приводит к полному извлечению МК [22].

Во втором случае подбирается такой тип ионообменной системы, который не сорбирует лактат-ион

или поглощает его в количестве не более 10%, но удаляет примесные ионы после прохождения ФБ через катионит, а затем через анионит. Так, например, в работе [23] предложен процесс очистки МК, состоящий из двух этапов: сначала использовали сильноокислотную катионообменную смолу для перевода лактата натрия, полученного после ферментации, в МК и для удаления катионов, присутствующих в питательной среде, после чего МК отделяли от других анионов из бульона с помощью слабоосновного анионита. Однако одного объема катионита хватало только на трехкратный объем бульона, затем требовалась регенерация.

Поскольку извлечение и отделение МК из микробной ферментационной среды являются трудоемкими процессами, то остро стоит проблема упрощения технологии и улучшения качества очистки целевого продукта. Нашей группой исследователей ведутся работы по подбору высокоэффективного штамма-продукента энантимерно чистой L-МК и оптимальных режимов культивирования для мембранной технологии очистки МК (т.е. без нейтрализации щелочным агентом, что существенно упрощает ее выделение и очистку). На втором этапе будет происходить последующая доочистка МК от примесей неорганических ионов с помощью ионного обмена.

В данной работе исследован ионообменный процесс очистки МК на модельной системе с применением органических смол, позволяющий удалять примесные анионы и катионы из ФБ, при этом МК с концентрацией 8–10% остается в растворе. В предлагаемом процессе не добавляют никаких химических реагентов, а МК получают в виде водного раствора высокой чистоты. Затем ее можно концентрировать для получения МК коммерческого качества (50–90%).

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В работе были использованы следующие реактивы: соли металлов (х.ч. и ч.д.а., Химреактивснаб, Россия) $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$, $NaCl$, NH_4NO_3 , $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$, $NaOH$, H_2SO_4 , $BaCl_2$, $AgNO_3$, фенолфталеин, реактив Несслера. В экспериментах использовали следующие виды смол: Purolite A847,

AB-17-8, КУ-2-8. Слабоосновный гелевый анионит Purolite A847 (Purolite, Румыния) изготавливается в гидроксидной форме с полиакриловой матрицей, содержащий функциональную группу третичного аммония (тип II). Эта смола является аналогом АН-31, Гранион АWA-G1 и др. Сильноосновный гелевый анионит AB-17-8 (ГОСТ 20301-74¹, ООО «Токем», Россия) сматрицей на основе сополимера стирола и дивинилбензола выпускается в хлоридной форме и содержит функциональную группу четвертичного аммония (тип I). Эта смола является аналогом Purolite A400/A300, Lewatit M-500, Amberlite IRA 402/420, Dowex SBR-P/Maraton A и др. Гелевый сильноокислотный катионит КУ-2-8 (ТУ 6-07-493-95, ООО «Токем»), выпущенный в натриевой форме, представляет собой сульфированный сополимер стирола с дивинилбензолом с SO_3H -активной группой. Эта смола является аналогом Purolite C100, Lewatit S-100, Amberlite IR-120, Amberjet 1200, Dowex HCR-S/S, Dowex Marathon C. Размер гранул всех смол 0.4–0.6 мм. Данные смолы являются коммерчески доступными и широко применяются в различных процессах разделения и очистки в России.

Выбор ионитов гелевого типа обусловлен тем, что в случае применения пористых анионообменных смол значительная доля МК будет задерживаться в их порах, средний размер которых составляет 600–1500 мкм.

Подготовку ионитов к работе осуществляли согласно ГОСТ 10896-78². Статическая обменная емкость анионитов в OH-форме составила 0.9 ммоль-экв/см³ для AB-17-8 и 1.1 ммоль-экв/см³ для A847. Статическая обменная емкость КУ-2-8 в H-форме составила 2.1 ммоль-экв/см³.

Состав модельной среды (в г/дм³): $K_2HPO_4 \cdot 3H_2O$ — 1.78; $NaCl$ — 0.41; NH_4NO_3 — 2.56; $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0.074; $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ — 0.0086; МК — 81.25.

Для приготовления 1000 см³ среды 100 см³ 80%-ной МК (реализатор — ООО «Паримпейд», Россия; производитель — Китай) разводили дистиллированной водой в мерной колбе объемом 1 дм³, не доводя до метки, после чего вносили предварительно взвешенные соли и после их растворения доводили дистиллированной водой до метки. Значение pH модельного ФБ составило 1.9.

¹ ГОСТ 20301-74. Государственный стандарт Союза ССР. Смолы ионообменные. Аниониты. Технические условия. М.: Издательство стандартов; 1992 г. <https://meganorm.ru/Data2/1/4294833/4294833041.pdf>. Дата обращения 06.06.2025 г. [GOST 20301-74. State Standard of the USSR. Ion-exchange resins. Anionites. Specifications. Moscow: Izdatelstvo standartov; 1992. <https://meganorm.ru/Data2/1/4294833/4294833041.pdf>. Accessed June 06, 2025.]

² ГОСТ 10896-78. Межгосударственный стандарт. Иониты. Подготовка к испытанию. М.: ИПК Издательство стандартов; 1999 г. <https://meganorm.ru/Data2/1/4294840/4294840000.pdf>. Дата обращения 06.06.2025 г. [GOST 10896-78. Interstate Standard. Ion-exchange resins. Preparation of specimens for test. Moscow: IPK Izdatelstvo standartov; 1999. <https://meganorm.ru/Data2/1/4294840/4294840000.pdf>. Accessed June 06, 2025.]

Процесс исследовали в динамических условиях следующим образом. На дно бюретки (ионообменной колонки) с рабочим объемом 25 см³ помещалась ватная пробка, после чего первая бюретка заполнялась 25 см³ подготовленной катионообменной смолы, а вторая — анионообменной. Смолы помещались в набухшем состоянии. Через колонки с высотой слоя 350 мм и диаметром 10 мм методом нисходящего потока последовательно пропускали модельный ФБ со скоростью 5 см³/мин. На выходе из анионообменной колонки контролировали содержание ионов, МК и pH раствора. Схема процесса показана на рис. 1а.

Были исследованы режимы регенерации колонок после завершения экспериментов по очистке модельного ФБ (рис. 1б). Так, через анионообменную колонку, содержащую смолу объемом 25 см³, пропустили 100 см³ 2 М раствора NaOH. Через катионообменную колонку с объемом смолы 25 см³ пропустили 100 см³ 2 М раствора H₂SO₄. Скорость потока составляла 5 см³/мин. На выходе из каждой колонки отбирали три порции по 33 см³ и анализировали. Далее через колонки пропускали дистиллированную воду для определения количества воды, необходимого для отмывки смол от регенерационного раствора. На выходе из каждой колонки отбирали пробы по 25 см³. Всего было пропущено 20 колоночных объемов воды для каждой колонки. Пробы анализировались на щелочность по фенолфталеину, на сульфат-ионы по хлориду бария; также контролировали pH.

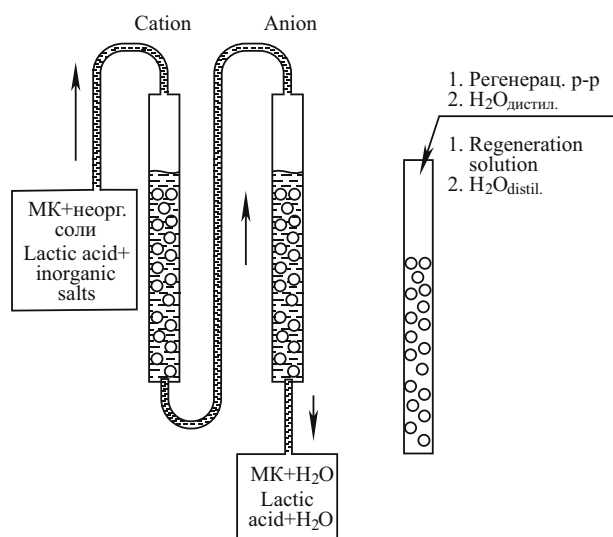


Рис. 1. (а) Схема процесса ионообменной очистки модельного ферментационного бульона (ФБ) *R. oryzae*; (б) схема регенерации ионообменных колонок

Fig. 1. (a) Scheme of ion-exchange purification of the model fermentation broth (FB) of *R. oryzae*; (b) scheme of regeneration of ion-exchange columns

Динамическая обменная емкость до проскока ($DOE_{пр}$, ммоль-экв/см³) была получена согласно отношению, представленному в общем виде как:

$$DOE_{пр} = \frac{(C_{нач} - C_{ост}) \cdot V_{ФБ}}{M_{э} \cdot V_{смола}}, \quad (1)$$

где $C_{нач}$ — исходная концентрация примесного иона в модельном ФБ, мг/дм³; $C_{ост}$ — остаточная концентрация примесного иона на выходе из колонки, мг/дм³; $V_{ФБ}$ — объем модельного раствора, прошедшего через колонку до проскока, дм³; $V_{смола}$ — объем смолы в колонке, см³; $M_{э}$ — молярная масса эквивалента иона, г/моль-экв; $\frac{1}{2}Mg^{2+}$, $\frac{1}{2}Zn^{2+}$, NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Cl^- , NO_3^- , HPO_4^{2-} , $\frac{1}{2}SO_4^{2-}$.

Отбираемые на анализ растворы исследовали титриметрическим методом (осадительное титрование) для определения концентрации хлоридов [РД 52.24.407-2017] (предел обнаружения — 2 мг/дм³), качественной реакцией с реактивом Несслера для определения наличия иона аммония. Концентрацию МК определяли спектрофотометрически с применением хлорида железа(III) [24]. Содержание общего азота (N) определяли методом высокотемпературного каталитического сжигания на анализаторе Formacs HT TOC/TN Analyzer (Skalar, Нидерланды) (предел обнаружения — 0.008 мг/дм³).

Определение содержания микро- и макроэлементов в исследуемых пробах проводили с помощью эмиссионного спектрометра с индуктивно-связанной плазмой (ICP) iCAP 6300 Duo (Thermo Scientific, Великобритания). Для анализа пробы разводили в 100 раз и подкисляли соляной кислотой (ос.ч., ООО «Сигма Тэк», г. Химки, Россия) в соотношении 1/100. Калибровка прибора выполнена с использованием многоэлементных (ICP multielement standard solution IV и IX, Merck, Германия; ICP multielement standard solution VI, Fluka, Швейцария) и одноэлементных стандартов Р (CGP10) и Mg (CGMG10) (Inorganic Ventures, США), а также CaO и Na₂SO₄ (ос.ч.). В качестве внутреннего стандарта использовали скандий (5 мг/дм³) (Scandium ICP standard, Fluka, Швейцария). При приготовлении калибровочных стандартов и разбавлении проб использовали деионизированную воду (18 МОм). В стандарты добавляли концентрированную соляную кислоту (1/100). Предел обнаружения (3×СКО, мг/дм³) составил для Ca ($\lambda = 317.933$) — 0.003, K ($\lambda = 769.896$) — 0.03, Mg ($\lambda = 279.079$) — 0.03, Na ($\lambda = 589.592$) — 0.004, P ($\lambda = 213.618$) — 0.03, S ($\lambda = 182.034$) — 0.4, Zn ($\lambda = 213.856$) — 0.0001, где СКО — среднее квадратичное отклонение, λ — длина волны детекции элемента, нм. Подробное описание характеристик спектрометра представлено в работе [25].

Измерения pH растворов проводили на настольном pH-метре AQUASEARCHER™ AB41PH (OHAUS, Китай) с дискретностью от 0.1 до 0.001.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В работе проводили исследование процессов очистки модельного ФБ с использованием ионообменных смол в динамических условиях. Состав модельного ФБ был близок к составу минеральной среды для культивирования *R. oryzae* при условии отказа от использования нейтрализующих агентов. В табл. 1 приведены данные по составу примесей в 8%-ной МК различных производителей. Для приготовления ФБ использовали МК, приобретенную в ООО Паритрейд, Россия.

Адсорбционную способность ионообменных смол по отношению к примесным ионам из модельного ФБ изучали следующим образом. Модельный ФБ объемом 500 см³ пропускали последовательно через бюретку, заполненную гелевым сильнокислотным катионитом КУ-2-8 в Н-форме, а затем через слабоосновный гелевый анионит Purolite A847 в ОН-форме. Скорость подачи раствора 5 см³/мин, которая является наиболее технологичной. Предварительными экспериментами было установлено, что при увеличении скорости потока уменьшается время проскока (появления) ионов, что увеличивает количество примесей, оставшихся в растворе после очистки. На выходе для анализа отбирали раствор порциями по 50 см³, что составляет двойной объем от каждого ионита. Таким образом, получились пробы с соотношением объемов фаз $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 2, 4, 6, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18$ и 20.

Для оценки сорбционных характеристик катионита и анионита была рассчитана степень сорбции ионов из соотношения $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}}$ (рис. 2 и 3). Видно,

что большинство анализируемых примесей практически полностью удаляются из модельного ФБ объемом 500 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 20$; рис. 2 и 3). Их содержание даже в последней порции не превышало 11 мг/дм³ (0.001%). Исключение составляла сера (представленная в исследуемой среде сульфат-ионами). Даже в первых фракциях ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 2-4$) ее содержание не падало ниже 50 мг/дм³ (степень сорбции 80%, рис. 3), а в последующих только увеличивалось. Это означает, что эффективность данного типа анионита по отношению к сульфатам недостаточна.

Поскольку лактат-ион также способен сорбироваться на анионите, контролировали его концентрацию в каждой пробе. Согласно полученным результатам, после прохождения 50 см³ ФБ концентрация МК резко падала, а затем в пробе $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 6$ восстанавливалась, и далее ее концентрация увеличивалась. Это можно объяснить тем, что поначалу содержание всех анионов в ФБ гораздо ниже по отношению к емкости анионита. По мере увеличения концентрации анионов сильных кислот более слабый лактат-ион в результате обмена на хлориды, нитраты, фосфаты и сульфаты переходит в раствор.

Дополнительно проводили качественный анализ по методу Несслера для определения ионов аммония. Поскольку данный метод очень чувствителен и способен определять микроскопическое количество (до 0.001% по объему) аммиака, во всех пробах обнаружены следовые количества ионов NH_4^+ . В то же время, согласно данным ИСР анализа, при достаточно высокой в исходном ФБ концентрации азота (т.е. NH_4^+ и NO_3^- ионов) его концентрация в полученных пробах не превышала 11 мг/л, что говорит об эффективности ионообменной очистки. Хлорид-ионы начинают обнаруживаться только в пробе с соотношением объемов фаз $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 20$.

Таблица 1. Элементный состав 8%-ной МК различных производителей

Table 1. Elemental composition of 8% lactic acid (LA) from various manufacturers

Тип среды Type of solution	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³							
	Ca	K	Mg	Na	P	S	Zn	N
МК (Паритрейд, Россия) LA (Parittrade, Russia)	0.4	н.о. ³ BDL ³	0.1	7.9	1.1	4.7	0.1	13.7
МК (х.ч., НеваРеактив, Россия) LA (chemically pure, NevaReaktiv, Russia)	0.3	1.5	н.о. BDL	17.2	6.2	14.8	н.о. BDL	18.0
МК (Panreac, Испания) LA (Panreac, Spain)	0.1	н.о. BDL	н.о. BDL	0.5	н.о. BDL	7.2	0.0	0.7

³ Здесь и далее «н.о.» — ниже предела обнаружения. (Here and below BDL means “below the detection limit.”)

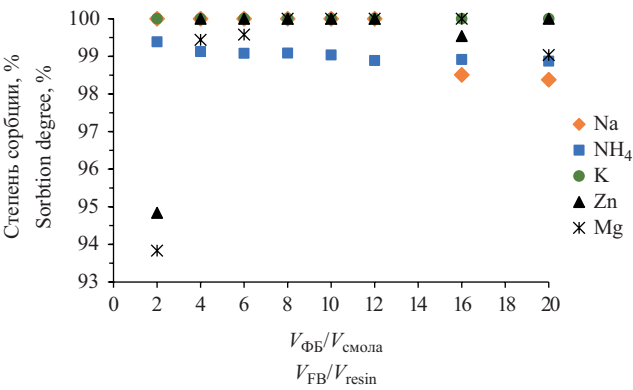


Рис. 2. Динамика сорбции примесных катионов из модельного ФБ катионитом КУ-2-8 (Н)

Fig. 2. Dynamics of sorption of impurity cations from a model FB by cation exchanger KU-2-8 (H)

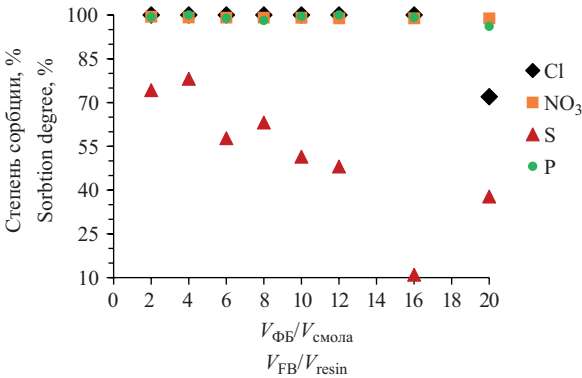


Рис. 3. Динамика сорбции примесных анионов из модельного ФБ анионитом Purolite A847 (ОН)

Fig. 3. Dynamics of sorption of impurity anions from a model FB by the anionite Purolite A847 (OH)

Далее провели исследование влияния многократного пропускания модельного ФБ через ионообменные смолы на степень его очистки. Использовали

иониты КУ-2-8 и А847. Модельный ФБ объемом 250 см³ (десятикратный избыток к объему каждой смолы) пропускали через колонки со скоростью 5 см³/мин, возвращая затем в исходную емкость. Каждый час отбирали фракции по 5 см³ для анализа. По данным анализа полученных проб (приведены в табл. 2) отмечалось почти полное удаление большинства элементов, остаточные концентрации не превышали 12 мг/дм³. Это согласуется с данными предыдущего эксперимента для образца $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 10$. Как и в предыдущем эксперименте, сорбция сульфатов произошла не полностью, а лишь на 50–60%. Это может быть обусловлено как их очень высокой исходной концентрацией по сравнению с большинством других элементов, так и недостаточным сродством анионита именно к сульфатам. Кроме того, при проведении очистки данным способом наблюдались потери МК на 6–20%. Таким образом, многократное пропускание модельного ФБ через ионообменные смолы неэффективно и трудоемко, а поскольку скорость сорбции достаточно быстрая, в дальнейших экспериментах очистку вели путем нисходящего потока, пропуская модельный ФБ однократно через смолы.

Для оценки возможности улучшения сорбции сульфат-ионов провели эксперименты с использованием комбинации сильноосновного и слабоосновного анионитов гелевого типа с различным соотношением. В качестве сильноосновного анионита был выбран АВ-17-8(ОН). Проведенное ранее исследование селективности анионита АВ-17-8 по отношению к анионам SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^- [13] показало, что основным фактором, влияющим на избирательность ионного обмена, является электроселективность, т.е. предпочтительная сорбция ионов более высокого заряда — в нашем случае, сульфат-иона. В случае

Таблица 2. Ионный состав проб после циклической очистки модельного ФБ в зависимости от времени

Table 2. Ionic composition of samples after cyclic purification of model FB depending on time

Время, ч Time, h	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³								
	МК, % Lactic acid, %	Ca	K	Mg	Na	P	S	Zn	N
0	8.4	1.4	586.2	15.4	190.7	261.7	224.7	3.3	942.2
1	6.6	0.4	н.о. BDL	0.1	2.6	1.9	125.6	н.о. BDL	11.7
2	7.5	0.3	н.о. BDL	н.о. BDL	2.3	4.1	117.1	н.о. BDL	8.1
4	7.9	2.8	0.1	0.1	0.8	12.5	78.6	н.о. BDL	7.7

анионов с одинаковым зарядом, избирательность определяется радиусом иона и его энергией гидратации. В работах [13, 26] показано, что с увеличением размера иона уменьшается его склонность к гидратации, поэтому сильноосновный анионит проявляет большую селективность по отношению к нитрат-ионам по сравнению с Cl-ионами.

В следующем эксперименте в первую бюретку помещали катионит КУ-2-8 (25 см³), а вторую бюретку заполняли по очереди анионитами двух типов так, чтобы общий объем был 25 см³. Соотношение анионитов А847 и АВ-17-8 составляло 50/50 или 75/25. Полученные результаты сравнивались с данными эксперимента, в котором использовался только А847. Отбирались и анализировались пробы, полученные после прохождения 250 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 10$), 400 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 16$), 500 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 20$) и 600 см³ ($V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 24$) модельного ФБ.

Из полученных данных, приведенных в табл. 3, видно, что после прохождения даже 24-кратного избытка ФБ по отношению к объему каждой смолы большинство элементов было практически полностью извлечено из раствора (~100% сорбция), остаточные концентрации составляли от 0 до 13 мг/см³. Однако сорбция фосфатов резко ухудшилась после замены части анионита А847 на АВ-17-8 и увеличения объема пропускаемого раствора (опыты 2 и 3, табл. 3). В то же время, эффективность удаления сульфатов возросла до 94%. Таким образом, для эффективной очистки модельного ФБ достаточно 10-кратного избытка пропускаемого раствора. При этом концентрация лактат-ионов не снижается. Поскольку для системы КУ-2-8+А847/АВ-17-8(50/50) с соотношением $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 10$ отмечалось наименьшее остаточное содержание примесей, для дальнейшей очистки реального раствора использовались именно эти параметры.

Таблица 3. Ионный состав проб в зависимости от соотношения объемов фаз $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}}$ и типа анионообменной колонки

Table 3. Ionic composition of samples depending on the ratio of phase volumes $V_{\text{FB}}/V_{\text{resin}}$ and the type of anion exchange column

$V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}}$ $V_{\text{FB}}/V_{\text{resin}}$	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³								
	МК, % Lactic acid, %	Ca	K	Mg	Na	P	S	N	Zn
ФБ FB	8.4	1.4	586.2	15.4	190.7	261.7	224.7	942.2	3.3
1. КУ-2-8+А847(100) 1. KU-2-8+А847(100)									
10	9.6	н.о. BDL	н.о. BDL	н.о. BDL	н.о. BDL	0.8	115.2	9.2	н.о. BDL
16	10.1	0.4	н.о. BDL	н.о. BDL	2.72	1.5	211.1	10.4	н.о. BDL
20	9.7	0.4	н.о. BDL	0.14	2.95	7.1	147.6	10.8	н.о. BDL
2. КУ-2-8+А847/АВ-17-8(50/50) 2. KU-2-8+А847/АВ-17-8(50/50)									
10	9.4	н.о. BDL	н.о. BDL	0.01	1.84	3.2	13.2	9.8	н.о. BDL
16	9.2	1.6	н.о. BDL	0.04	0.20	67.6	47.9	11.0	н.о. BDL
20	8.9	0.2	н.о. BDL	0.07	1.10	126.4	11.1	11.3	н.о. BDL
24	8.9	н.о. BDL	н.о. BDL	0.07	н.о. BDL	231.3	121.8	13.0	н.о. BDL
30	8.9	н.о. BDL	н.о. BDL	н.о. BDL	6.1	544.7	11.5	29.1	н.о. BDL

Таблица 3. Продолжение

Table 3. Continued

$V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}}$ $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{resin}}$	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³								
	МК, % Lactic acid, %	Ca	K	Mg	Na	P	S	N	Zn
3. КУ-2-8+А847/АВ-17-8(75/25) 3. КУ-2-8+А847/АВ-17-8(75/25)									
10	9.3	0.6	н.о. BDL	0.1	3.4	1.1	14.6	9.3	н.о. BDL
16	9.2	2.1	н.о. BDL	0.3	0.2	25.3	28.8	12.5	н.о. BDL
20	9.2	0.1	н.о. BDL	н.о. BDL	2.3	63.3	12.6	10.1	н.о. BDL
24	9.5	0.1	н.о. BDL	н.о. BDL	1.9	186.4	111.2	12.8	н.о. BDL

Поскольку катионит не достиг полной адсорбционной емкости, через систему КУ-2-8+А847/АВ-17-8(50/50) продолжили пропускать модельный ФБ. По данным ИСР-анализа, в пробе $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 30$ увеличилась концентрация только катионов Na до 6 мг/л (табл. 3, опыт 2), что будет считаться пороговой концентрацией (до проскока). Это допущение не противоречит данным по содержанию ионов натрия в промышленных образцах МК, в которых его количество варьируется от 0.52 до 17.2 (табл. 1). Поскольку качественная реакция на ион аммония была отрицательная, то увеличение количества азота до 29.14 (табл. 3, опыт 2), вероятно, связано с насыщением анионита нитрат-ионами и выходом их в раствор.

Таким образом, в данных условиях в случае использования КУ-2-8 в Н-форме, эффективная очистка от примесных катионов возможна для модельного ФБ, который превышает в 30 раз объем катионита.

Процессы ионообменной очистки невозможны без эффективной регенерации применяемых смол. В результате контакта с модельным ФБ, содержащим примеси, анионообменные смолы, насыщаясь извлеченными из раствора противоионами, дезактивируются, т.е. теряют свои первоначальные адсорбционные характеристики. Однако с помощью процесса регенерации можно удалить сорбированные ионы и восстановить активность слоя смолы. Регенерацию можно осуществлять многократно без или с незначительной потерей емкости.

Далее мы провели регенерацию колонки с КУ-2-8 (25 см³) и анионообменной колонки, заполненной смесью анионитов АВ-17-8 (~12.5 см³) и А847 (~12.5 см³), взятых в соотношении 50/50, после эксперимента, в котором через эти смолы прошло 750 см³ модельного ФБ.

Регенерацию колонок проводили в два этапа по методике, описанной в экспериментальной части. Сначала через катионит (анионит) пропускали трех-четырёхкратный избыток раствора-регенерата (элюента), а затем многократно дистиллированную воду с целью удаления из слоя ионитов продуктов регенерации и избыточного количества регенерационного раствора.

Как видно из табл. 4 и 5, концентрация элементов в первой порции элюатов самая высокая, т.е. извлечение (десорбция) происходит эффективно. В последующих пробах концентрация резко падает, следовательно, можно уменьшить количество элюента до двух-трехкратного избытка по отношению к объему смолы. Из табл. 4 видно, что при 5–15-кратном избытке дистиллированной воды, pH раствора достаточно высокий и снижается до 7 только после пропускания через колонку 20-кратного избытка воды. Раствор практически не содержал примесей, т.е. регенерация прошла эффективно. В случае катионообменной колонки, уже после 5-кратного избытка дистиллированной воды наблюдается резкое снижение сульфат-ионов (табл. 5), а после 10-кратного избытка воды исследуемый раствор в основном не содержит ионов, а его pH повышается до 5.8. Таким образом, в данных условиях достаточно 10-кратного избытка дистиллированной воды.

Полезная обменная емкость смол зависит от:

- вида удаляемых из водного раствора ионов;
- соотношения солевых компонентов в водном растворе;
- величины pH;
- высоты слоя;
- скорости потока фильтруемой воды;
- интенсивности эксплуатации.

Таблица 4. Содержание элементов после регенерации анионообменной колонки**Table 4.** Content of elements after regeneration of anion exchange column

Этапы очистки Stages of filtration	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³								pH
	Ca	K	Mg	Na	P	S	N	Zn	
Элюат, 1-я порция Eluate, portion 1	0.5	44.4	н.о. BDL	30880.0	463.3	2383.6	6835.5	н.о. BDL	14.8
Элюат, 2-я порция Eluate, portion 2	5.0	51.6	н.о. BDL	38844.6	41.4	143.1	3296	0.1	14.7
Элюат, 3-я порция Eluate, portion 3	4.0	69.1	1.1	39783.9	42.6	138.4	1266	0.1	14.4
5× H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	14.2
10× H ₂ O	—	—	—	—	—	—	—	—	12.3
15× H ₂ O	0.3	9.8	н.о. BDL	15.9	1.33	9.6	1.1	0.1	10.0
20× H ₂ O	0.2	2.7	н.о. BDL	1.6	н.о. BDL	н.о. BDL	0.4	н.о. BDL	7.2

Таблица 5. Содержание элементов после регенерации катионообменной колонки**Table 5.** Content of elements after regeneration of cation exchange column

Этапы очистки Stages of filtration	Концентрация, мг/дм ³ Concentration, mg/dm ³							pH
	K	Mg	Na	P	S	N	Zn	
Элюат, 1-я порция Eluate, portion 1	11666.0	175.4	3881.4	29.5	41480.0	10760.0	41.4	2.1
Элюат, 2-я порция Eluate, portion 2	3283.5	111.9	538.9	3.9	57953.8	1607.0	27.7	2.1
Элюат, 3-я порция Eluate, portion 3	769.5	60.5	101.5	0.8	49813.2	151.1	15.7	2.1
5× H ₂ O	17.6	0.1	2.7	н.о. BDL	53.4	2.7	н.о. BDL	3.7
10× H ₂ O	3.4	0.1	1.2	н.о. BDL	н.о. BDL	0.7	0.1	5.8
15× H ₂ O	4.5	н.о. BDL	1.1	н.о. BDL	н.о. BDL	0.7	н.о. BDL	6.8

На практике ионообменная емкость смол определяется степенью их насыщения. Это обусловлено тем, что на определенном этапе количество проскоков достигает предельно допустимого уровня, при котором существенно снижается качество очистки. Формула для расчета сорбционной емкости приведена в экспериментальной части.

В табл. 6 представлены рассчитанные значения динамической обменной емкости ионообменных смол по каждому примесному элементу, содержащемуся

в модельном ФБ, до проскока. Они получены на основании результатов лучшего опыта для анионообменной колонки (табл. 3, опыт 2). Соотношение для катионообменной колонки $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 30$, для анионообменной $V_{\text{ФБ}}/V_{\text{смола}} = 10$. За величину проскока в работе принимали остаточную концентрацию примесного элемента не более 14 мг/л. Так, $\text{DOE}_{\text{пр}}$ для анионообменной колонки составила 0.35 ммоль-экв/см³, а для катионообменной — 1.61 ммоль-экв/см³. Величина $\text{DOE}_{\text{пр}}$ зависит от концентрации и природы сорбируемых ионов

Таблица 6. Значения $DOE_{пр}$ до проскока катионообменной и анионообменной колонок

Table 6. Dynamic exchange capacity before the breakthrough (DEC_{br}) of cation exchange and anion exchange columns

Компоненты ФБ FB components	$C_{нач}, \text{ мг/дм}^3$ $C_{initial}, \text{ mg/dm}^3$	$C_{ост}, \text{ мг/дм}^3$ $C_{res}, \text{ mg/dm}^3$	$DOE_{пр}, \text{ ммоль, экв/см}^3$ $DEC_{br}, \text{ mmol eq/cm}^3$
K	586.21	0	0.45
Mg	15.43	0	0.04
Na	190.84	6	0.24
Zn	3.39	0	0.01
S	224.71	13.2	0.13
P	261.82	3.2	0.08
Cl	250.03	0	0.07
N (NH_4^+)	522.41	0	0.87
N (NO_3^-)	420.75	9.2	0.07
Σ анионов Σ anions	—		0.35
Σ катионов Σ cations			1.61

и катионов, pH среды, скорости фильтрования раствора, крупности зерен ионита, отношения высоты слоя ионита к его ширине и других факторов и, как правило, существенно ниже статической обменной емкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования показали, что очистка модельного ФБ *R. oryzae* может быть успешно реализована с применением ионообменных смол. Установлено, что модельный ФБ, проходя последовательно через катионообменные и анионообменные колонки, очищается от примесей минеральных солей, при этом концентрация МК не снижается. В качестве поглотителя катионов в работе использовался гелевый сильнокислотный катионит КУ-2-8 в Н-форме. Для сорбции анионов необходимо использовать смесь из гелевого слабоосновного А847 и гелевого сильноосновного АВ-17-8 анионитов в ОН-форме, взятых в соотношении 1/1. Определено, что проскок примесных ионов в раствор наступает после прохождения 30-кратного и 10-кратного объема модельного ФБ по отношению к объему катионообменной и анионообменных смол соответственно. Для применяемых в работе смол определили динамическую обменную емкость до проскока, которая для анионообменной колонки составила 0.35 ммоль-экв/см³, а для катионообменной — 1.61 ммоль-экв/см³.

Установили параметры регенерации ионообменных колонок. Так, раствор-регенерат (элюент)

необходимо использовать в количестве двух-трехкратного избытка по отношению к объему смолы. Затем, для удаления продуктов регенерации и избытка регенерационного раствора, через анионообменную колонку необходимо пропустить 20-кратный избыток дистиллированной воды, а через катионообменную колонку достаточно пропустить 10-кратный избыток дистиллированной воды.

Стоит отметить, что использованная в работе модельная среда не подвергалась предварительной нанофильтрационной очистке, то есть содержание солей соответствовало первоначальному ФБ. В условиях дополнительной нанофильтрационной очистки можно ожидать значительное увеличение продуктивности ионообменных смол, зависящее от эффективности реализованного нанофильтрационного процесса. Актуальность работы заключается в том, что полученные экспериментальные данные могут быть использованы при разработке технологии получения и очистки МК.

Благодарности

Исследование поддержано Красноярским краевым фондом науки и предприятием-партнером АО «Сибagro Биотех», заявка № 2023090409806.

Acknowledgments

The research was supported by the Krasnoyarsk Regional Science Foundation and the JSC Sibagro Biotech partner enterprise, application No. 2023090409806.

Вклад авторов

Е.В. Пикурова — разработка методологии, проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников, написание и редактирование текста статьи.

А.Н. Бояндин — разработка методологии, проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников, написание и редактирование текста статьи.

Д.Р. Серебряков — проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников.

Н.Л. Ертилецкая — проведение экспериментальных исследований, анализ литературных источников.

О.В. Анищенко — проведение экспериментов, определение объектов исследования, обеспечение оборудованием и консультация по приборной базе, обработка экспериментальных данных.

А.А. Суханова — научное консультирование, обсуждение полученных результатов, корректировка содержания статьи.

Authors' contributions

E.V. Pikurova — methodology development, conducting experiments, analysis of literary sources, writing and editing the text of the article.

A.N. Boyandin — methodology development, conducting experiments, analysis of literary sources, writing and editing the text of the article.

D.R. Serebryakov — conducting experiments, analysis of literary sources.

N.L. Ertiletskaya — conducting experiments, analysis of literary sources.

O.V. Anishchenko — conducting experiments, determination of research objects, provision of equipment, processing experimental data, and consultation on the instrument base.

A.A. Sukhanova — scientific consulting, discussion of the results, editing the article.

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

The authors declare no conflict of interest.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Din N.A.S., Lim S.J., Maskat M.Y., et al. Lactic acid separation and recovery from fermentation broth by ion-exchange resin: A review. *Bioresour. Bioprocess.* 2021;8(1):31. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00384-4>
2. Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technol. Biotechnol.* 2006;44(2):163–173.
3. Li C., Gao M., Zhu W., et al. Recent advances in the separation and purification of lactic acid from fermentation broth. *Process Biochem.* 2021;104:142–151. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.03.011>
4. Ehsani M., Khodabakhshi K., Asgari M. Lactide synthesis optimization: investigation of the temperature, catalyst and pressure effects. *e-Polymers.* 2014;14(5):353–361. <https://doi.org/10.1515/epoly-2014-0055>
5. Bahati D., Bricha M., Semlali A., El Mabrouk K. Preparation and characterization of poly (lactic acid)-chitosan blend fibrous electrospun membrane loaded with bioactive glass nanoparticles for guided bone/tissue regeneration. *Mater. Chem. Phys.* 2024;323:129637. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129637>
6. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 2007;32(8–9):762–798. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>
7. Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* 2004;4(9):835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
8. Jin B., Huang L.P., Lant P. *Rhizopus arrhizus* – a producer for simultaneous saccharification and fermentation of starch waste materials to L-(+)-lactic acid. *Biotechnol. Lett.* 2003;25:1983–1987. <https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000004389.53388.d0>
9. Няникова Г.Г., Минина А., Беляева А.Д. Влияние состава питательной среды на рост гриба *Rhizopus oryzae*. *Известия СПбГТИ (ТУ).* 2018;45(71):82–86.
10. Lee H.D., Lee M.Y., Hwang Y.S., et al. Separation and Purification of Lactic Acid from Fermentation Broth Using Membrane-Integrated Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(29):8301–8310. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02011>

REFERENCES

1. Din N.A.S., Lim S.J., Maskat M.Y., et al. Lactic acid separation and recovery from fermentation broth by ion-exchange resin: A review. *Bioresour. Bioprocess.* 2021;8(1):31. <https://doi.org/10.1186/s40643-021-00384-4>
2. Wee Y.J., Kim J.N., Ryu H.W. Biotechnological production of lactic acid and its recent applications. *Food Technol. Biotechnol.* 2006;44(2):163–173.
3. Li C., Gao M., Zhu W., et al. Recent advances in the separation and purification of lactic acid from fermentation broth. *Process Biochem.* 2021;104:142–151. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2021.03.011>
4. Ehsani M., Khodabakhshi K., Asgari M. Lactide synthesis optimization: investigation of the temperature, catalyst and pressure effects. *e-Polymers.* 2014;14(5):353–361. <https://doi.org/10.1515/epoly-2014-0055>
5. Bahati D., Bricha M., Semlali A., El Mabrouk K. Preparation and characterization of poly (lactic acid)-chitosan blend fibrous electrospun membrane loaded with bioactive glass nanoparticles for guided bone/tissue regeneration. *Mater. Chem. Phys.* 2024;323:129637. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2024.129637>
6. Nair L.S., Laurencin C.T. Biodegradable polymers as biomaterials. *Prog. Polym. Sci.* 2007;32(8–9):762–798. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2007.05.017>
7. Auras R., Harte B., Selke S. An Overview of Polylactides as Packaging Materials. *Macromol. Biosci.* 2004;4(9):835–864. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400043>
8. Jin B., Huang L.P., Lant P. *Rhizopus arrhizus* – a producer for simultaneous saccharification and fermentation of starch waste materials to L-(+)-lactic acid. *Biotechnol. Lett.* 2003;25:1983–1987. <https://doi.org/10.1023/B:BILE.0000004389.53388.d0>
9. Nyanikova G.G., Minina A., Belyaeva A.D. Influence of substratum composition on growth of fungus *Rhizopus oryzae*. *Izvestiya Sankt Peterburgskogo gosudarstvennogo tekhnologicheskogo instituta (tekhnicheskogo universiteta) = Bulletin of the St. Petersburg State Institute of Technology (Technical University).* 2018;45(71):82–86 (in Russ.).
10. Lee H.D., Lee M.Y., Hwang Y.S., et al. Separation and Purification of Lactic Acid from Fermentation Broth Using Membrane-Integrated Separation Processes. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2017;56(29):8301–8310. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b02011>

11. Soto M.L., Moure A., Domínguez H., Parajó J.K. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *J. Food Eng.* 2011;105(1):1–27. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010>
12. Селицкий Г.А., Галкин Ю.А. Очистка сточных вод от ионов тяжелых металлов методом натрий-катионирования. *Металлургия и машиностроение*. 2008;11(2):5–7.
13. Сайкова С.В., Пашков Г.Л., Пантелеева М.В. Реакционно-ионообменные процессы извлечения цветных металлов и синтеза дисперсных материалов. Красноярск: Сиб. федер. ун-т; 2018. 198 с. ISBN 978-5-7638-3856-5
14. Di N.F., Lancia A. Recovery of Tungstate from Aqueous Solutions by Ion Exchange. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46(21):6777–6782. <https://doi.org/10.1021/ie061691w>
15. Kabay N., Demircioğlu M., Yayli S. Günay E., Yüksel M., Sağlam M., Streat M. Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998;37(5):1983–1990. <https://doi.org/10.1021/ie970518k>
16. Elabd A.A., Zidan W.I., Abo-Aly M.M., et al. Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR120. *J. Environ. Radioact.* 2014;134:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.008>
17. Иониты в цветной металлургии; под ред. К.Б. Лебедева. М.: Металлургия; 1975. 352 с.
18. Вулих А.И. Ионообменный синтез. М.: Химия; 1973. 231 с.
19. Zhang Y., Qian Z., Liu P., Liu L., Zheng Z., Ouyang J. Efficient *in situ* separation and production of L-lactic acid by *Bacillus coagulans* using weak basic anion-exchange resin. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2018;41(2):205–212. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1858-z>
20. Rampai T., Thitiprasert S., Boonkong W., Kodama K., Tolieng V., Thongchul N. Improved lactic acid productivity by simultaneous recovery during fermentation using resin exchanger. *Asia-Pacific J. Sci. Technol.* 2016;21(2):193–199. <https://doi.org/10.14456/kkurj.2016.11>
21. Pradhan N., Rene E., Lens P., Dipasquale L., D'Ippolito G., Fontana A., Panico A. Adsorption behaviour of lactic acid on granular activated carbon and anionic resins: thermodynamics, isotherms and kinetic studies. *Energies*. 2017;10(5):665. <https://doi.org/10.3390/en10050665>
22. Boonmee M., Cotano O., Amnuaypanich S., Grisadanurak N. Improved lactic acid production by *in situ* removal of lactic acid during fermentation and a proposed scheme for its recovery. *Arab. J. Sci. Eng.* 2016;41(6):2067–2075. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1824-5>
23. González M.I., Álvarez S., Riera F.A., et al. Purification of Lactic Acid from Fermentation Broths by Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45(9):3243–3247. <https://doi.org/10.1021/ie051263a>
24. Борщевская Л.Н., Гордеева Т.Л., Калинина А.Н., Синецкий С.П. Спектрофотометрическое определение молочной кислоты. *Журн. анал. химии*. 2016;71(8):787–790. <https://doi.org/10.7868/S004445021608003X>
25. Anishchenko O.V., Tolomeev A.P., Ivanova E.A., Drobotov A.V., Kolmakova A.A., Zuev I.V., Gribovskaya I.V. Accumulation of elements by submerged (*Stuckenia pectinata* (L.) Börner) and emergent (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) macrophytes under different salinity levels. *Plant Physiol. Biochem.* 2020;154:328–340. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2020.05.019>
26. Кокотов Ю.А. Иониты и ионный обмен. Л.: Химия; 1980. 150 с.
11. Soto M.L., Moure A., Domínguez H., Parajó J.K. Recovery, concentration and purification of phenolic compounds by adsorption: A review. *J. Food Eng.* 2011;105(1):1–27. <http://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.010>
12. Selitskii G.A., Galkin Yu.A. Purification of wastewater from heavy metal ions by sodium cation exchange. *Metallurgiya i mashinostroenie*. 2008;11(2):5–7 (in Russ.).
13. Saikova C.V., Pashkov G.L., Panteleeva M.V. *Reaktsionno-ionoobmennye protsessy izvlecheniya tsvetnykh metallov i sinteza dispersnykh materialov (Reaction-Ion-Exchange Processes of Non-Ferrous Metals Extraction and Synthesis of Dispersed Materials)*. Krasnoyarsk; 2018. 198 p. (in Russ.). ISBN 978-5-7638-3856-5
14. Di N.F., Lancia A. Recovery of Tungstate from Aqueous Solutions by Ion Exchange. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2007;46(21):6777–6782. <https://doi.org/10.1021/ie061691w>
15. Kabay N., Demircioğlu M., Yayli S. Günay E., Yüksel M., Sağlam M., Streat M. Recovery of Uranium from Phosphoric Acid Solutions Using Chelating Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 1998;37(5):1983–1990. <https://doi.org/10.1021/ie970518k>
16. Elabd A.A., Zidan W.I., Abo-Aly M.M., et al. Uranyl ions adsorption by novel metal hydroxides loaded Amberlite IR120. *J. Environ. Radioact.* 2014;134:99–108. <https://doi.org/10.1016/j.jenvrad.2014.02.008>
17. Lebedev K.B. (Ed.). *Ionity v tsvetnoi metallurgii (Ionites in Non-Ferrous Metallurgy)*. Moscow: Metallurgiya; 1975. 352 p. (in Russ.).
18. Vulikh A.I. *Ionoobmennyy sintez (Ion-Exchange Synthesis)*. Moscow: Khimiya; 1973. 231 p. (in Russ.).
19. Zhang Y., Qian Z., Liu P., Liu L., Zheng Z., Ouyang J. Efficient *in situ* separation and production of L-lactic acid by *Bacillus coagulans* using weak basic anion-exchange resin. *Bioprocess Biosyst. Eng.* 2018;41(2):205–212. <https://doi.org/10.1007/s00449-017-1858-z>
20. Rampai T., Thitiprasert S., Boonkong W., Kodama K., Tolieng V., Thongchul N. Improved lactic acid productivity by simultaneous recovery during fermentation using resin exchanger. *Asia-Pacific J. Sci. Technol.* 2016;21(2):193–199. <https://doi.org/10.14456/kkurj.2016.11>
21. Pradhan N., Rene E., Lens P., Dipasquale L., D'Ippolito G., Fontana A., Panico A. Adsorption behaviour of lactic acid on granular activated carbon and anionic resins: thermodynamics, isotherms and kinetic studies. *Energies*. 2017;10(5):665. <https://doi.org/10.3390/en10050665>
22. Boonmee M., Cotano O., Amnuaypanich S., Grisadanurak N. Improved lactic acid production by *in situ* removal of lactic acid during fermentation and a proposed scheme for its recovery. *Arab. J. Sci. Eng.* 2016;41(6):2067–2075. <https://doi.org/10.1007/s13369-015-1824-5>
23. González M.I., Álvarez S., Riera F.A., et al. Purification of Lactic Acid from Fermentation Broths by Ion-Exchange Resins. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006;45(9):3243–3247. <https://doi.org/10.1021/ie051263a>
24. Borshchevskaya L.N., Gordeeva T.L., Kalinina A.N., et al. Spectrophotometric determination of lactic acid. *J. Anal. Chem.* 2016;71(8):755–758. <https://doi.org/10.1134/S1061934816080037>
[Original Russian Text: Borshchevskaya L.N., Gordeeva T.L., Kalinina A.N., Sineokii S.P. Spectrophotometric determination of lactic acid. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 2016;71(8):787–790 (in Russ.). <https://doi.org/10.7868/S004445021608003X>]

25. Anishchenko O.V., Tolomeev A.P., Ivanova E.A., Drobotov A.V., Kolmakova A.A., Zuev I.V., Gribovskaya I.V. Accumulation of elements by submerged (*Stuckenia pectinata* (L.) Börner) and emergent (*Phragmites australis* (Cav.) Trin. ex Steud.) macrophytes under different salinity levels. *Plant Physiol. Biochem.* 2020;154:328–340. <https://doi.org/10.1016/j.plaphy.2020.05.019>
26. Kokotov Yu.A. *Ionity i ionnyi obmen (Ionites and Ion Exchange)*. Leningrad: Khimiya; 1980. 150 p. (in Russ.).

Об авторах

Пикурова Елена Витальевна, к.х.н., научный сотрудник, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: vitaelen@gmail.ru. Scopus Author ID 56016899300, ResearcherID D-5117-2014, SPIN-код РИНЦ 7570-9876, <https://orcid.org/0000-0001-7558-6358>

Бояндин Анатолий Николаевич, к.б.н., старший научный сотрудник, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: boyandin@biopolymer.pro. Scopus Author ID 6507584996, ResearcherID H-1641-2016, SPIN-код РИНЦ 7990-1174, <https://orcid.org/0000-0002-9190-2792>

Серебряков Дмитрий Русланович, аспирант, инженер, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: di-plo-doc@yandex.ru. SPIN-код РИНЦ 2770-0929, <https://orcid.org/0009-0007-8619-238X>

Ертилецкая Наталья Леонидовна, аспирант, младший научный сотрудник, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: natalya.ertiletskaya@gmail.com. Scopus Author ID 57781636600, SPIN-код РИНЦ 1735-2461, <https://orcid.org/0000-0003-2626-893X>

Анищенко (Барсукова) Олеся Валерьевна, к.б.н., заведующий аналитической лабораторией, Институт биофизики Сибирского отделения Российской академии наук (660036, Россия, Красноярск, Академгородок, 50). E-mail: hydrakr@rambler.ru. Scopus Author ID 6507556442, SPIN-код РИНЦ 5213-7769, <https://orcid.org/0000-0002-1976-599X>

Суханова Анна Алексеевна, к.б.н., старший научный сотрудник, лаборатория «Высокомолекулярные соединения», Сибирский государственный университет науки и технологий имени академика М.Ф. Решетнёва (СибГУ имени академика М.Ф. Решетнёва) (660013, Россия, Красноярск, пр-т имени газеты Красноярский Рабочий, д. 31). E-mail: shumilova.ann@mail.ru. Scopus Author ID 57292697300, SPIN-код РИНЦ 8540-6543, <https://orcid.org/0000-0002-5830-1450>

About the Authors

Elena V. Pikurova, Cand. Sci. (Chem.), Researcher, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: vitaelen@gmail.ru. Scopus Author ID 56016899300, ResearcherID D-5117-2014, RSCI SPIN-code 7570-9876, <https://orcid.org/0000-0001-7558-6358>

Anatoly N. Boyandin, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: boyandin@biopolymer.pro. Scopus Author ID 6507584996, ResearcherID H-1641-2016, RSCI SPIN-code 7990-1174, <https://orcid.org/0000-0002-9190-2792>

Dmitry R. Serebryakov, Postgraduate Student, Engineer, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: di-plo-doc@yandex.ru. RSCI SPIN-code 2770-0929, <https://orcid.org/0009-0007-8619-238X>

Natalya L. Ertiletskaya, Postgraduate Student, Junior Researcher, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: natalya.ertiletskaya@gmail.com. Scopus Author ID 57781636600, RSCI SPIN code 1735-2461, <https://orcid.org/0000-0003-2626-893X>

Olesya V. Anishchenko, Cand. Sci. (Biol.), Head of the Analytical Laboratory, Institute of Biophysics of the Siberian Branch at the Russian Academy of Sciences (50, Akademgorodok, Krasnoyarsk, 660036, Russia). E-mail: hydrakr@rambler.ru. Scopus Author ID 6507556442, RSCI SPIN-code 5213-7769, <https://orcid.org/0000-0002-1976-599X>

Anna A. Sukhanova, Cand. Sci. (Biol.), Senior Researcher, Laboratory of High-Molecular Compounds, Reshetnev Siberian State University of Science and Technology (31, pr. Imeni Gazety Krasnoyarskii Rabochii, Krasnoyarsk, 660037, Russia). E-mail: shumilova.ann@mail.ru. Scopus Author ID 57292697300, RSCI SPIN-code 8540-6543, <https://orcid.org/0000-0002-5830-1450>