

超滤膜在谷氨酸发酵液除菌中的清洗工艺研究

李平凡¹, 何立新², 吴海峰³

(1. 广东轻工职业技术学院, 广东广州 510300; 2. 广州市中绿环保有限公司, 广东广州 510030;
3. 广州奥桑味精食品有限公司, 广东广州 510280)

摘要:研究了超滤膜在谷氨酸发酵生产中的除菌工序中再生的工艺。得出的最佳工艺为: 碱洗浓度 25g/L, 温度 80~85℃; 氧化清洗浓度分别为: 漂白水 30g/L、熬合剂浓度 2.5g/L、温度 65~70℃; 酸洗浓度 10g/L, 温度 55~60℃; 有预冲洗比没有预冲洗的膜通量恢复率可提高 15%。

关键词:超滤膜, 清洗, 流量, 谷氨酸

Study on washing technology of ultrafiltration membrane in eliminating bacterium of glutamic acid fermentation

LI Ping-fan¹, HE Li-xin², WU Hai-feng³

(1. Guangdong Industry Technical College, Guangzhou 510300, China;
2. Sino Environment Engineering Co., Ltd., Guangzhou 510030, China;
3. Guangzhou Aosang Gourmet Powder Co., Ltd., Guangzhou 510280, China)

Abstract: The regenerative processing of ultrafiltration membrane in glutamic acid ferment production was studied. The best technology was: the solution concentration 25g/L, 80~85℃; the oxidation washing concentration was 30g/L of bleaching solution and 2.5g/L of ethylic fatty alcohol, 65~70℃; the acid washing concentration was 10g/L, 55~60℃; the membrane flux recovery could be raised 15% after washing in advance.

Key words: ultrafiltration membrane; cleaning; flux; glutamic acid

中图分类号: TS264.2⁺3

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)09-0129-04

目前,我国味精生产厂大都采用如图 1 实线部分所示的工艺提取谷氨酸。由于发酵液中的菌体对等电结晶、离子交换浓缩等工序都具有负面影响,所以将超滤膜应用在谷氨酸发酵液除菌中具有重要意义,其工艺见图 1 虚线部分,不仅可以提高谷氨酸的收率和质量,还可以大大降低该行业的污水治理难度,创造较好的经济效益。而在超滤膜的过滤工艺中,超滤膜的污染是一个比较棘手的问题,如何找到一个适合的膜清洗工艺,维持膜通量的最大化,是超滤膜应用中的一重要课题^[1-5]。本文主要针对该工艺超滤膜的污染和再生工艺进行研究,旨在找到一种既经济又有效的膜再生工艺。

1 材料与方法

1.1 材料与仪器

谷氨酸发酵液 由广州奥桑味精食品有限公司提供;烧碱溶液、硝酸、漂白水等 均为市购;超滤膜 法国 TAMI 公司的管式无机陶瓷膜,支撑层材质为

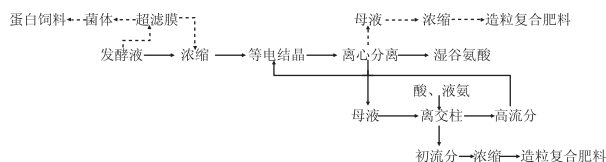


图 1 谷氨酸传统提取生产工艺图

SiO₂, 膜材质为 Al₂O₃-TiO₂, 单支膜管长度和直径分别为 1100mm 和 6mm, 膜过滤截留分子量分别为 150kDa 和 200kDa。

581-G 型光电比色计 上海精密科学仪器有限公司; MS-3 型微波消解 COD 测定仪 华南环境科技开发公司; 620nm 微波炉 上海精密科学仪器有限公司; 0412-2 型低速离心机 上海自动化仪器厂; SKW-3 华勃氏呼吸仪 上海大学; YSI-2700 生物传感器。

1.2 实验方法

1.2.1 超滤膜过滤流程与操作方法 超滤膜过滤流程如图 2 所示。

按图 2 的工艺流程, 发酵液在恒定罐内升温至 75℃, 然后泵送至超滤装置进行恒压过滤, 压力为

收稿日期: 2008-01-14

作者简介: 李平凡, 男, 高级工程师, 从事生物技术教学和科研工作。

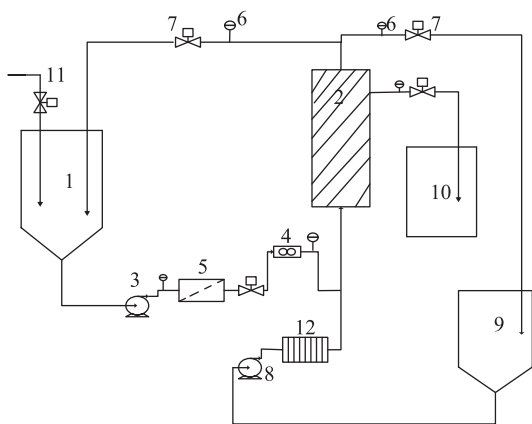


图2 超滤膜过滤和清洗工艺图

1、谷氨酸液恒定罐；2、超滤膜组件；3、超滤供料泵；4、电磁流量计；5、精过滤器；6、压力表；7、调节阀；8、化学清洗泵；9、化学清洗罐；10、清液罐；11、蒸汽加热管；12、加热器（蒸汽预热）。

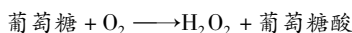
2.5bar, 表面流速为 5m/s, 超滤浓缩倍数为 10.0, 最后得到清液与菌体糊。清洗工艺流程为: 超滤生产结束→物料回收→(热水预冲洗)→碱循环洗→水冲洗→氧化液循环洗→水冲洗→酸循环清洗→水冲洗→水流测试→合格→下一个生产周期

1.2.2 超滤膜再生流程与操作方法 超滤生产结束后, 需进行超滤膜再生, 其再生流程为: 超滤生产结束→物料回收→热水预冲洗→碱液循环清洗→水洗→氧化液循环清洗→水洗→酸液循环清洗→水洗→水流量测试→合格

在清洗液贮罐内, 按规定浓度配制清洗溶液(烧碱溶液浓度为 40g/L, 硝酸溶液浓度为 10g/L, 漂白水活性氯为 30g/L), 然后按再生流程进行循环清洗, 最后用清水进行水流量测试, 测试压力为 2.0bar, 当膜通量达 2450L/m²·h 时, 为再生完全。

1.2.3 湿菌体量的测定 采用离心称量法进行测定, 即取 10mL 发酵液置于离心管中, 于 3000r/min 离心 20min, 弃去上清液, 将离心管倒置于滤纸上进行吸附水分, 然后进行称量、计算, 可得湿菌体质量。

1.2.4 残糖的测定^[2] 利用生物传感器, 使葡萄糖氧化酶催化氧化葡萄糖, 生成过氧化氢和葡萄糖酸, 反应式为:



用过氧化氢电极定量测定生成的过氧化氢, 仪器通过自动记录、自行运算, 从而得出葡萄糖的百分含量。

1.2.5 COD 的测定^[3] 采用重铬酸钾氧化法。

1.2.6 谷氨酸的测定^[3,4] 采用 SKW-3 华勃氏呼吸仪进行测定。谷氨酸产酸菌在代谢过程中要进行呼吸, 并消耗氧, 产生 CO₂。华勃氏呼吸计就是利用这

个原理, 先测出两种气体变化的总结果, 菌体在消耗氧气的代谢过程中产生的 CO₂ 被加在反应瓶中心杯内的 KOH 溶液吸收, 再通过测压计压力差的改变计算出谷氨酸的含量。

2 结果与讨论

2.1 膜污染分析

谷氨酸发酵液的理化指标如下: pH 6.7, COD 780000mg/L, 残糖 0.6%, 谷氨酸 12.5%, 菌体量 7.0%。可以看出, 其中的主要成分除了谷氨酸产品外, 菌体的含量较高, 部分没有消耗完的残糖、细菌产生的杂蛋白也是不可忽略的。

由于使用的陶瓷膜孔径截留分子量为 200kDa, 截留孔径比菌体小, 菌体不会进入到膜孔内, 它对膜污染的影响主要是在膜面形成滤饼, 阻塞膜面的通道口。小分子物质根据其溶解度可分为两类: 谷氨酸等溶解度较大的一类, 基本不会造成膜污染; 而另一类如胶体、蛋白质等溶解度较小的物质, 在膜上有可能造成结垢性堵塞。残糖的成分较复杂, 没有糖化完全的不溶性淀粉等是膜污染物的主要部分, 它们有可能造成膜孔堵塞、孔内析出等。杂蛋白的情形与残糖类似。粘度和温度对发酵液粘度也有一定的影响^[5], 在发酵液浓度较低时, 温度对粘度的影响很小; 但当发酵液浓缩到一定程度后, 温度对粘度的影响较大。粘度的增大, 将导致过滤通量的降低, 这一点从微滤理论到实验都得到了证实; 但是粘度对膜污染过程的加强, 才是通量下降的根本原因。一方面, 粘度增加, 膜面流体剪切力降低, 污染物更容易在膜面沉积; 另一方面, 透膜流体流动的阻力增大, 膜面附近的透膜压差增加, 对表面滤饼、凝胶层有较大的压实作用, 导致膜污染加剧^[5,6]。

随着发酵液过滤的进行, 浓度逐渐增大, 一方面导致粘度上升; 另一方面膜面凝胶层内残糖、杂蛋白的浓度增大, 可以达到饱和浓度而析出。由于这几类物质的组成复杂, 在膜面的析出并不是突然发生的, 溶解度小的部分先析出, 溶解度大的部分后析出, 反映在实验过程中的现象就是通量随浓度不断下降, 而没有像典型的凝胶层控制的膜过滤那样有一个稳定通量的存在。

2.2 超滤膜的清洗

减轻膜污染的方法有很多种, 其中, 清洗是非常重要的且不可或缺的。清洗包括水力清洗和化学清洗。其中, 化学清洗是最重要的清洗方法, 选用适当的化学药剂可以去除吸附和堵塞在膜面或膜孔内的污染物。通常情况下会采取水力和化学清洗相结合的方式对膜进行清洗^[6]。

表1 超滤清洗各步骤的作用

步骤	主要试剂组成	主要去除对象	备注
预冲洗	热水	残留在膜面上的菌体、胶体等杂质	
碱洗	氢氧化钠	残留在膜孔内的蛋白质	
氧化洗	氢氧化钠 + 氧化剂 + 螯合剂	杀菌、消毒、进一步辅助清除膜孔内的蛋白质, 残糖等杂质	
酸洗	硝酸	中和钙、镁二价离子通过大分子链形成的沉淀盐和碱洗、氧化洗残留的碱	可以视清洗效果省略该步

对于一个完整的超滤膜清洗程序来说,每个主要步骤清洗的作用如表1所示。

2.2.1 超滤膜清洗各步通量恢复率 对超滤膜连续进行预冲洗、碱、氧化、酸洗,并在每步之后进行水通量测试,检测其通量恢复率,同时对每步清洗的清洗水进行 COD 和菌体量的检测,考察每步清洗效果,结果如图3和表2所示。

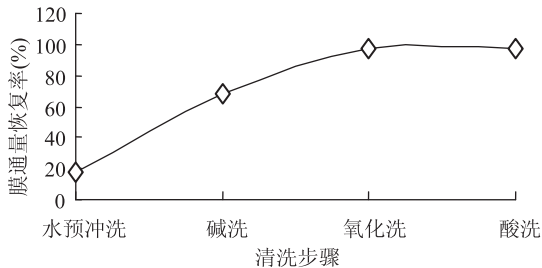


图3 清洗各步通量恢复率

表2 清洗各步排放水的 COD 和菌体量

清洗步骤	COD(mg/L)	菌体量(%)
预冲洗	9500	0.5
碱洗	1050	0.1
氧化洗	550	0
酸洗	100	0
冲洗	0	0

可以看出:超滤膜化学清洗各步中,水预冲洗、碱洗和氧化洗排放水的 COD 最高,并有少量残留的菌体,所以这几步对于超滤膜清洗的质量是非常关键的。

2.2.2 化学试剂浓度的选择 对碱洗、氧化洗和酸洗这三个清洗步骤中所用的化学试剂的最佳浓度进行了考察,分别用不同浓度的化学试剂(碱洗用烧碱,氧化洗用烧碱+漂白水+乙基脂肪醇,酸洗用硝酸)对超滤膜按相同方法进行清洗,结果如图4所示。

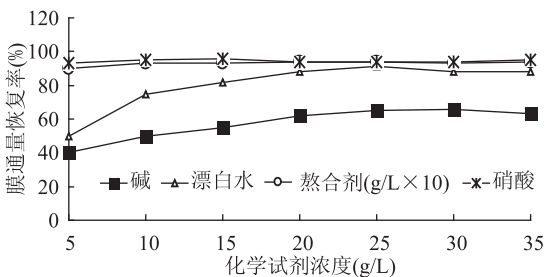


图4 清洗各步化学试剂浓度与膜通量恢复率的关系

从图4可知,超滤膜清洗各步化学试剂的最佳浓度为:碱洗浓度为25g/L,氧化洗漂白水 and 螯合剂乙基脂肪醇的清洗浓度分别为30g/L和2.5g/L,酸洗浓度为10g/L。

2.2.3 清洗温度的选择 按上述方法,在不同温度下,分别对超滤膜进行各步化学清洗,考察最优清洗温度,结果如图5。

从图5可知:碱洗在80~85℃,氧化洗在65~70℃,酸洗在55~60℃时,膜通量恢复率最大,清洗效果也最好。

2.2.4 清洗方法的选择

2.2.4.1 透过阀控制方式对清洗效果的影响 对污

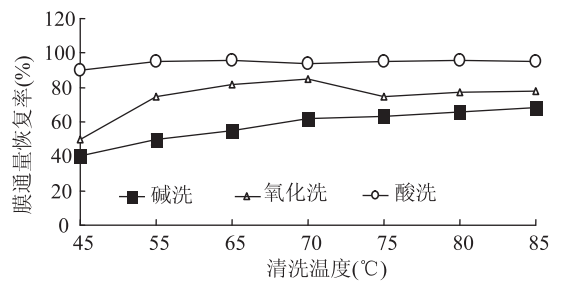


图5 清洗温度与通量恢复率的关系

染膜进行碱洗,在不同的透过阀控制方式下,观察其清洗效果,结果如表3所示。

表3 不同透过阀控制方式下的膜通量恢复率

操作条件	膜通量恢复率(%)
全过程全关闭透过液阀门	62
全过程中后半段开放透过液阀门	64
全过程全开放透过液阀门	63

由表3可知:在三种不同的清液透过阀控制方式下,其膜通量恢复率都比较接近,可以据此判断,超滤发酵液时,主要的污染是发生在超滤膜面,而真正进入膜内的污染还是很少的。基于这一点,可以在整个清洗过程中关闭清液透过阀,以此减少透过液的回流操作,并可以防止其他污染物进入膜孔而二次污染。然后,在排液过程开放部分清液透过阀以排除清洗水。

2.2.4.2 水预冲洗对清洗效果的影响 对污染膜进行水预冲洗膜管对超滤膜通量恢复的影响实验,该实验只是做碱洗后膜通量的测试对比,结果如图6所示。

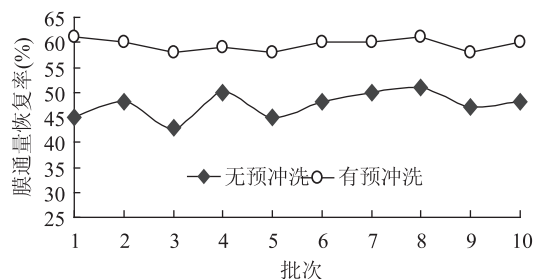


图6 预冲洗对膜通量恢复率的影响

从图6可以看出,当超滤结束后,要先进行物料回收,让残留在膜内的高浓度污染物充分回收;然后用水对污染膜进行预冲洗,最后才正式进入膜的清洗程序。预冲洗程序很重要,如果没有进行预冲洗,则超滤膜的通量恢复率会低很多,一般情况下,有预冲洗的膜通量恢复率比无预冲洗的通量恢复率高15%左右。

3 结论

3.1 对超滤膜进行清洗的最佳清洗浓度和清洗时间为:碱洗浓度25g/L,温度80~85℃;氧化清洗浓度分别为:漂白水30g/L、螯合剂浓度2.5g/L、温度65~70℃;酸洗浓度10g/L,温度55~60℃。

3.2 清洗时关闭透过液阀门,对清洗效果影响不大。

3.3 膜生产结束后,要先用水对污染膜进行预冲洗,一般来说,有预冲洗比没预冲洗效果要好,通量恢复率要高15%左右。

温度和光照对极大螺旋藻 多糖含量和SOD酶活力的影响

刘娟妮,王雪青*,庞广昌

(天津商业大学生物技术与食品科学学院,天津 300134)

摘要:研究了温度和光强对极大螺旋藻 438 多糖和 SOD 酶活力的影响。结果显示:对极大螺旋藻生长不利的温度、光照条件,会促进螺旋藻胞外多糖的分泌和提高超氧化物歧化酶(SOD)的活性,即高温和弱光更利于胞外多糖的积累,低温和强光显著提高 SOD 酶活力,而胞内多糖积累的条件与螺旋藻的最适生长条件(30℃,5000lux)一致。此研究结果为通过优化培养条件调控活性物质提供了理论依据。

关键词:螺旋藻,温度,光照,多糖,SOD

Effects of temperature and light on content of polysaccharides and activity of SOD in *Spirulina Maxima*

LIU Juan-ni, WANG Xue-qing*, PANG Guang-chang

(Institute of Biotechnology and Food Science, Tianjin University of Commerce, Tianjin 300134, China)

Abstract: The effects of temperature and illumination on polysaccharides and SOD activity in *Spirulina Maxima* were studied. The results showed that: illumination and temperature that unsuitable for the growth of *Spirulina Maxima* would raise extracellular polysaccharide content and SOD activity. In particular, high temperature and feeble illumination were favorable to the excreting of extracellular polysaccharide. SOD activity was increased notably under low temperature and strong light. The optimum temperature and light for excreting of intracellular polysaccharides were consistent with optimum condition for the growth of *Spirulina Maxima*. The results provided the theory and practical parameters of scale-up exploitation in the functional food and pharmacy.

Key words: *Spirulina Maxima*; temperature; light; polysaccharides; SOD

中图分类号: TS201.2

文献标识码: A

文章编号: 1002-0306(2008)09-0132-03

螺旋藻因含有极为丰富的营养成分和生理活性物质,具有提高机体免疫力、抗衰老等多种生物学功能而备受重视^[1]。超氧化物歧化酶(SOD)和螺旋藻多糖是藻类中重要的生理活性物质,前者是机体清除自由基的重要抗氧化酶之一,具有抗衰老、抗氧化

的功效;后者在调节人体免疫机能、抗肿瘤方面有明显的作用。因此,培养富含这些功能组分的螺旋藻,不仅能提高目标产物的产量,而且为螺旋藻的开发提供了一条规模化深加工途径。本研究在不同的温度和光强条件下,通过动态检测螺旋藻胞内外多糖以及 SOD 酶活力的变化,确定其最佳培养条件,为在食品工业、医药行业等方面大规模应用 SOD 和螺旋藻多糖提供理论依据。

收稿日期:2007-12-24 *通讯联系人

作者简介:刘娟妮(1982-),女,硕士研究生,研究方向:海洋微藻的培养。

基金项目:天津市科委重点基金资助项目(08GCZDGC16600);天津市重大科技攻关项目(06YFGZNC04200)。

1 材料与amp;方法

1.1 实验材料

极大螺旋藻 438 (*Spirulina Maxima*) 来自中科

参考文献:

- [1] 王焕章,等. 陶瓷膜在谷氨酸发酵液除菌过程中的应用[J]. 食品与发酵工业,2001(5):42~46.
- [2] 于信令,等. 味精工业手册[M]. 中国轻工业出版社,1994,10.
- [3] 无锡轻工业学院. 食品分析[M]. 中国轻工业出版社,1994,10.
- [4] 张克旭. 氨基酸工艺学[M]. 中国轻工业出版社,1995,5.
- [5] 李平凡,等. 谷氨酸发酵液除菌过程的超滤膜污染探讨[J]. 广州食品工业科技,2002,18(3):28~30.
- [6] R Rautenbach 著,王乐夫译. 膜工艺[M]. 化学工业出版社,1998,5.